

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de physique
de la matière condensée

Professeur J. Muller

Etude par la chaleur spécifique d'alliages supraconducteurs de structure A15

THESE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique

par

Alain JUNOD

de

Genève

THESE No 1661

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545902_0002

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de physique
de la matière condensée

Professeur J. Muller

Etude par la chaleur spécifique d'alliages supraconducteurs de structure A15

THESE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique

par

Alain JUNOD

de

Genève

THESE No 1661

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1974

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur J. MULLER, directeur de thèse, et d'une commission composée du professeur ordinaire M. PETER, du professeur assistant F. HEINIGER et du professeur W. KLOSE (Université de Saarbrücken) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 26 juin 1974

Le Doyen :
Jean MULLER

Thèse n° 1661



Remerciements

C'est un plaisir pour moi que de témoigner ma reconnaissance en premier lieu à mon directeur de thèse, le professeur J. Muller; les années de travail passées sous sa direction ont été riches en enseignements.

Mes remerciements vont ensuite à tout son groupe à divers titres; en particulier au docteur R. Flükiger et à M. J.-L. Staudenmann qui ont préparé la plupart des échantillons et effectué les mesures cristallographiques; au professeur E. Heiniger avec qui j'ai eu de fructueuses discussions; au docteur P. Spitzli et à M. A. Paoli pour leur collaboration constante.

Je tiens encore à exprimer ma gratitude à nos collaborateurs techniques, M. N. Nicola puis M. Ch. Burgisser qui ont mené à bien la réalisation de l'électronique; à l'atelier du DPMC, en particulier à M. J. L. Dey pour les constructions mécaniques, et à M. A. Schweitzer pour le travail du verre.

Je remercie enfin ma femme qui a tapé ce texte et M. Ch. Burgisser qui en a dessiné les figures.

Ce travail a bénéficié du soutien matériel du Fonds national suisse et de la Commission fédérale pour l'encouragement de la recherche scientifique.

Table des matières

1.	Introduction
2.	Notions théoriques
2.1	Théorie de la chaleur spécifique
2.2	Contributions des électrons
2.3	Contributions des phonons
2.3.1	Modèle d'Einstein
2.3.2	Modèle de Debye
2.3.3	Modèle de Born-von Kármán
2.3.4	Comparaison avec la chaleur spécifique réelle
2.3.5	Anharmonicité
2.4	Renormalisation des électrons
2.4.1	Interaction électron-électron
2.4.2	Interaction électron-phonon
2.5	Renormalisation des phonons
2.6	Théories de la supraconductivité
2.7	Chaleur spécifique à l'état supraconducteur
2.8	Bibliographie
3.	Méthode expérimentale
3.1	Préparation
3.2	Supraconductivité
3.3	Chaleur spécifique
3.4	Bibliographie
4.	La série d'alliages $V_3Ir - V_3Pt - V_3Au$
4.1	Introduction
4.2	Effet d'ordre d'origine phononique ?
4.3	Effet d'ordre d'origine électronique ?
4.4	Susceptibilité du V_3Au et interaction de Coulomb
4.5	Ions magnétiques dans le V_3Au
4.6	Conclusion
4.7	Bibliographie
5.	La série d'alliages $Nb_3Os - Nb_3Ir - Nb_3Pt - Nb_3Au$
5.1	Introduction
5.2	Mesures de chaleur spécifique
5.3	Analyse de la contribution phononique
5.4	Analyse de la contribution électronique
5.5	Discussion du maximum de T_c
5.6	Influence des paramètres phononiques
5.7	Influence des paramètres électroniques
5.8	Effet d'ordre
5.9	Conclusion
5.10	Bibliographie
6.	La série d'alliages $Ti_3Ir - Ti_3Pt - Ti_3Au - Ti_3Hg$
6.1	Introduction
6.2	Le système binaire $Ti_{1-x}Ir_x$
6.3	Le système ternaire $Ti_{1-x-y}Ir_xOs_y$

- 6.4 Le système binaire $Ti_{1-y}Pt_y$
- 6.5 Le système ternaire $Ti_{1-x-y}Ir_xPt_y$
- 6.6 Chaleur spécifique
- 6.7 Conclusion
- 6.8 Bibliographie

- 7. Quelques systèmes du type $V_{1-x}B_x$
 - 7.1 Introduction
 - 7.2 Variation de γ avec la concentration
 - 7.3 Variation de γ avec la température
 - 7.3.1 Modèle de Labbé et Friedel, phase cubique
 - 7.3.2 Modèle RCA
 - 7.3.3 Bande "parabolique"
 - 7.3.4 Application au $V_{1-x}Ga_x$
 - 7.3.5 Application au $V_{1-x}Si_x$
 - 7.4 Variation de la température de Debye
 - 7.5 Couplage fort
 - 7.6 Le pseudo-binaire $(V_{1-x}Cr_x)_{75}Si_{25}$
 - 7.7 Bibliographie

- 8. Quelques systèmes du type $Nb_{1-x}B_x$
 - 8.1 Introduction
 - 8.2 Résultats expérimentaux dans le système $Nb_{1-x}Sn_x$
 - 8.3 Température critique
 - 8.4 Constante réticulaire
 - 8.5 Chaleur spécifique du Nb_3Sn
 - 8.6 Chaleur spécifique du Nb_3Al
 - 8.7 Conclusion
 - 8.8 Bibliographie

- 9. Revue d'ensemble
 - 9.1 Densité d'états
 - 9.2 Température de Debye
 - 9.3 Supraconductivité et chaleur spécifique
 - 9.4 Chaleur spécifique à l'état supraconducteur et couplage fort
 - 9.5 Bibliographie

Appendices

- A1. Etude de la chaleur spécifique du système $Ce_{1-x}Gd_xRu_2$
 - A1.1 Introduction
 - A1.2 Préparation
 - A1.3 L'alliage binaire $CeRu_2$
 - A1.4 Modèle de Joseph et Gschneidner
 - A1.5 Les alliages ternaires $(Ce_{1-x}Gd_x)Ru_2$
 - A1.6 Contribution magnétique et entropie
 - A1.7 Discontinuité de chaleur spécifique à T_c
 - A1.8 Conclusion
 - A1.9 Bibliographie

A2	Description technique de l'appareillage
A2.1	Mesure de la supraconductivité (gros échantillons)
A2.2	Mesure de la supraconductivité (petits échantillons)
A2.3	Mesure de la chaleur spécifique ($H = 0$)
A2.4	Mesure de la chaleur spécifique sous champ
A2.5	Stabilisation de la température
A2.6	Accessoires divers

Les références dans le texte sont identifiées par le nom du premier auteur et l'année de publication. Les coauteurs voudront bien ne pas en prendre ombrage.

1. I n t r o d u c t i o n.

Si la supraconductivité est un phénomène répandu parmi les métaux, sa persistance à "haute" température est exceptionnelle et les meilleurs supraconducteurs sont en général des substances caractérisées par un comportement hors du commun. Il n'est donc pas étonnant que les publications les concernant contiennent souvent le mot "anomalous" dans leur titre. Ces anomalies posent des énigmes ou fournissent des indications qui stimulent la recherche.

La littérature concernant les alliages du type Al₅ (record de T_c ; densité d'états électroniques, résistivité, susceptibilité, vitesse du son et bande interdite anormales, etc.) est donc extrêmement abondante. Notre contribution consistera à étudier au moyen de la chaleur spécifique quelques composés du type Al₅ riches en anomalies, à confronter ces mesures avec les théories existantes, et à dégager empiriquement les tendances qui se manifestent parmi les paramètres physiques déterminant T_c tout en fournissant de la matière première expérimentale aux théoriciens des Al₅.

Rappelons que la chaleur spécifique d'un supraconducteur donne des informations à la fois sur :

- 1) la température de transition caractéristique du volume entier de l'échantillon;
- 2) la bande interdite;
- 3) la densité d'états au niveau de Fermi;
- 4) le spectre de phonons aux grandes longueurs d'onde.

Après avoir rappelé les notions théoriques qui interviennent dans la discussion des mesures (chap. 2) et décrit la méthode expérimentale (chap. 3) nous mettrons l'accent sur la relation entre la température critique T_c et la densité d'états électroniques au niveau de Fermi $N(E_F)$. Cette relation sera illustrée par une étude de l'effet d'ordre dans le V₃Au (chap. 4) et dans le Nb₃(Pt-Au) (chap. 5).

Ce dernier système offre la particularité d'un maximum de T_c pour une composition ternaire. Un nouvel exemple de maximum de T_c est présenté dans le système Ti₃(Pt-Ir) (chap. 6).

Ces cas conduisent naturellement à parler de l'origine des densités d'états élevées observées dans certains Al₅, et en particulier du modèle de Labbé et Friedel. Nous nous pencherons sur les cas les plus représentatifs, soit V₃Si, V₃Ga (chap. 7) et Nb₃Sn (chap. 8). La discussion globale des résultats (chap. 9) porte sur la classification des composés Al₅, la structure de bande, le spectre de phonons, le couplage électron-phonon et la bande interdite.

Nous avons renvoyé en appendice les détails purement techniques (app. 2) et l'étude d'un composé non Al₅ mais présentant des caractères phononiques similaires, CeRu₂, connu d'autre part pour ses alliages magnétiques. (app. 1).

2. Notions théoriques.

2.1. Théorie de la chaleur spécifique.

La chaleur spécifique d'une substance est par définition la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un atome-gramme de cette substance de un degré. Comme elle dépend de la température et des conditions extérieures déterminées par des paramètres $x, y, \dots$, on définit de façon générale

$$c_{x,y,\dots} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{x,y,\dots}$$

où ΔT est l'élévation de température résultant d'un apport de chaleur ΔQ .

L'expérience fournit en général la chaleur spécifique à pression constante c_p . Elle est pratiquement égale à la chaleur spécifique à volume constant c_v dans les solides, le travail de dilatation étant relativement faible à basse température :

$$c_p = c_v + \frac{\beta^2 V T}{\chi} \approx c_v$$

où $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T$ = coefficient de dilatation de volume
(de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} par degré)

$\chi = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ = compressibilité isotherme

V = volume molaire

T = température

A volume constant, l'accroissement d'énergie interne est égal à l'apport de chaleur :

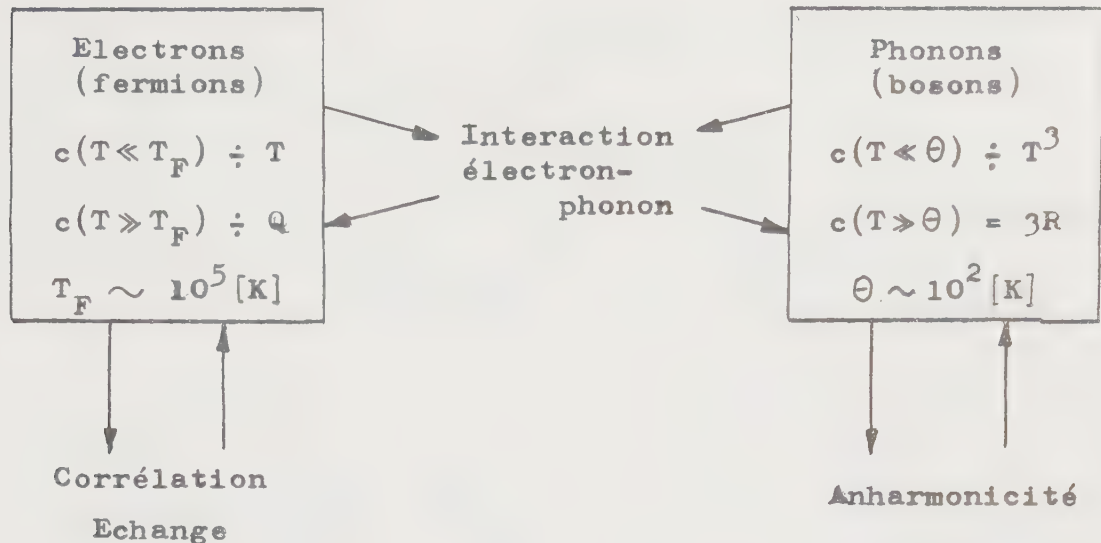
$$c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

et c_v peut alors se calculer par une théorie microscopique. Pour un système de (pseudo-) particules, on peut écrire :

$$U = \int_0^{\infty} \mathcal{E} f(\mathcal{E}, T) N(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

où $N(\mathcal{E})$ est la densité d'états par unité d'énergie et $f(\mathcal{E}, T)$ est la distribution statistique.

Les métaux que nous étudierons peuvent être considérés comme formés de deux sous-systèmes, les électrons et les phonons, indépendants en première approximation, mais en réalité couplés par leur interaction mutuelle.



2.2. Contribution des électrons

Ce sous-système obéit à la statistique de Fermi-Dirac $f(\epsilon, T) = (\exp((\epsilon - \epsilon_F)/kT) + 1)^{-1}$. Ce sont donc les électrons situés dans une région de largeur kT autour du niveau de Fermi qui interviennent dans les calculs. Si la densité d'états est constante dans cet intervalle, ce qui est le cas par exemple pour les électrons libres à température ambiante, la chaleur spécifique se réduit à

$$c_V = \left[\frac{2}{3} \pi^2 N_{AV} k^2 N(\epsilon_F) \right] T = \gamma T$$

où N_{AV} = nombre d'Avogadro;

k = constante de Boltzmann;

$N(\epsilon_F)$ = densité d'états au niveau de Fermi par unité d'énergie, par direction de spin et par atome;

donc, en unités usuelles :

$$N(\epsilon_F) [1/\text{eV spin atome}] = 0,212 \gamma [\text{mJ/K}^2 \text{atg}]$$

Lorsque $T_F \ll T$, ce qui est concevable même à basse température dans une sous-bande d'électrons quasiment liés, les électrons tombent dans le régime d'équipartition et

$$c_v = \frac{1}{2} N_{AV} k Q$$

par degré de liberté, Q étant le nombre d'électrons (ou de trous) par atome dans la sous-bande considérée.

2.3. Contribution des phonons.

Ces quasi-particules (oscillations quantifiées) obéissent à la statistique de Bose-Einstein $f(\varepsilon, T) = (\exp(\varepsilon/kT) - 1)^{-1}$; ici, ce sont les phonons d'énergie inférieure à $\sim 5 kT$ qui "font" la chaleur spécifique. Comme la température de dégénérescence est accessible expérimentalement, il faut connaître la plus grande partie du spectre de phonons pour calculer c_v , à moins que l'on ne se limite aux températures très basses ($< \theta/100$).

2.3.1. Modèle d'Einstein (oscillateurs indépendants)

Citons d'abord le modèle d'Einstein, d'intérêt purement historique, mais que nous utiliserons phénoménologiquement pour caractériser une déviation de la chaleur spécifique phononique. La densité d'états de N_{AV} oscillateurs de fréquence ν_E est

$$N(\varepsilon) = 3 N_{AV} \delta(\varepsilon - h \nu_E)$$

et la chaleur spécifique devient

$$c_v = 3 R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{où} \quad x = \frac{h \nu_E}{kT} = \frac{\theta_E}{T}$$

Elle disparaît donc exponentiellement à basse température.

2.3.2. Modèle de Debye (solide quasi-continu)

Le solide, considéré comme un milieu élastique isotrope dans lequel les ondes sonores se déplacent à la vitesse v_s , peuvent vibrer selon une infinité de modes déterminés par la relation de dispersion $\omega = v_s q$ et par les conditions aux limites. Debye introduit le caractère discret du réseau en éliminant les fréquences élevées dépourvues de signification physique, ramenant le nombre de modes à $3N_{AV}$. On obtient ainsi la densité d'états

$$n(\omega) = \frac{v}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3} \quad (\text{continuum})$$

+ limitation :

$$n(\omega) = 0, \quad \omega > \left(\frac{9 N_{AV} 2\pi^2}{v} \right)^{1/3} v_s \quad (\text{milieu discret})$$

ou encore, en définissant $\omega_D = \left(\frac{9 N_{AV}}{V} 2\pi^2 \right)^{1/3} v_s \equiv \frac{k\theta_D}{\hbar}$

$$n(\omega) = \begin{cases} 3 N_{AV} \frac{\omega^2}{\omega_D^3}, & \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases}$$

La chaleur spécifique devient alors

$$c_v = 9 R x^3 D(x)$$

où
$$D(x) = \int_0^x \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad x \equiv \frac{\theta_D}{T}$$

avec les limites

$$c_v = \frac{12 \pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \equiv \alpha T^3$$

à basse température, c'est-à-dire $T \lesssim \theta_D/20$ (en unités usuelles, $\theta_D [K] = (1944000/\alpha [mJ/K^4 \text{atg}])^{1/3}$) et

$$c_v = 3 R$$

à haute température, après équipartition ($T \gtrsim 2 \theta_D$).

2.3.3. Modèle de Born-von Kármán (réseau atomique)

Dans ce modèle, on considère le solide comme un ensemble de points massifs couplés par des forces harmoniques. Partir de principes fondamentaux demande évidemment une somme de calculs formidable pour un réseau réel à 3 dimensions, surtout si les forces sont de longue portée.

On peut cependant résoudre algébriquement un problème restreint, celui du réseau linéaire diatomique avec couplage limité aux plus proches voisins. Les caractéristiques principales du réseau à 3 dimensions y apparaissent déjà, aussi esquissons-nous ci-dessous les phases de ce calcul :

- on écrit les équations de mouvement, les masses et les constantes de forces étant données;
- on impose une solution d'onde progressive;
- l'équation séculaire donne une relation de dispersion entre ω et q .

Deux faits nouveaux apparaissent :

- l'existence de modes "optiques";
- la dépendance de la vitesse de groupe en fonction de q .

La densité d'états phononiques $n(\omega)$, dans laquelle la vitesse de groupe entre au dénominateur, comporte alors des singularités provenant des réflexions au bord de la zone de Brillouin.

Le calcul de la densité d'états du réseau à trois dimensions, attaqué par Blackman, montre que les caractéristiques essentielles dégagées de l'étude du réseau diatomique ne changent que qualitativement. Les singularités du réseau à une dimension se réduisent à des pointes élargies (moyennes prises dans toutes les directions de l'espace q); de plus les modes acoustiques longitudinaux et transversaux se séparent.

Enfin, pour les basses fréquences (grandes longueurs d'onde), le caractère discret du réseau n'intervient plus et l'on se trouve dans le domaine de validité de l'approximation de Debye.

2.3.4. Comparaison avec la chaleur spécifique réelle.

En tenant compte du fait que l'équation séculaire est en ω^2 , on peut développer en série la densité d'états aux grandes longueurs d'onde :

$$n(\omega) = a_2 \omega^2 + a_4 \omega^4 + a_6 \omega^6 + \dots$$

ce qui donne comme résultat une chaleur spécifique à basse température du type

$$c_v(T) = \alpha T^3 + \beta T^5 + \delta T^7 + \dots,$$

analyse couramment employée. On peut encore définir une température de Debye effective $\theta_{\text{eff}}(T)$ qui se calcule en comparant $c_v(T)$ avec la fonction de Debye tabulée. On trouve parfois une autre définition :

$$\theta(T) \equiv \sqrt[3]{\frac{12 \pi^4 R}{5 \left(\frac{c_v}{T^3}\right)}}$$

qui ne coïncide avec $\theta_{\text{eff}}(T)$ qu'à basse température. Quant à nous, nous utiliserons le paramètre

$$\bar{\alpha}(T) \equiv \frac{c_v(T)}{T^3}$$

pour caractériser la variation de la chaleur spécifique phononique.

Ainsi, par exemple, un spectre de phonons du type Debye sera défini par $a_4 = a_6 = \dots = 0$, et, en analysant la chaleur spécifique à basse température, on trouvera $\beta < 0$, $\delta \sim 0$, $\Theta_{\text{eff}} = \text{constante}$, $\Theta(T)$ croissant et $\bar{\alpha}(T)$ décroissant (Fig.2.1.)

Dans un spectre de phonons réel, les modes optiques sont situés de façon générale à des fréquences relativement élevées, et les déviations de $\bar{\alpha}(T)$ (ou de $\Theta(T)$) par rapport au modèle de Debye sont surtout dues à la chute de la vitesse de groupe des phonons acoustiques transversaux au bord de la première zone de Brillouin. La densité d'états augmente fortement dans une gamme de fréquences restreinte, située entre le tiers et la moitié de la fréquence de coupure ω_0 . On observe effectivement dans la plupart des cas un excès de chaleur spécifique à des températures moyennes qui se traduit par un minimum de $\Theta_{\text{eff}}(T)$ (ou par un maximum de $\bar{\alpha}(T)$ ou encore par $\beta > 0$ et $\delta < 0$).

Il est souvent possible d'analyser une courbe $\bar{\alpha}(T)$ réelle en termes de contributions Einstein et Debye (Fig. 2.1; chap. 4). La signification physique du terme Einstein apparaît dans un exemple (Al) où la densité d'états a été mesurée aux neutrons (Gilat 1966); la fréquence d'Einstein déterminée à partir de la courbe de chaleur spécifique, $\omega_E = 5 \cdot 10^{12}$ Hz, est la moyenne des fréquences des singularités dues aux phonons transversaux.

2.3.5. Anharmonicité.

Les constantes de force qui régissent les déplacements des atomes du réseau peuvent dériver d'un potentiel $U(x)$ contenant des termes anharmoniques d'ordre supérieur à x^2 (x étant le déplacement de la position d'équilibre). Dans l'interprétation semi-harmonique, les atomes, dont le déplacement quadratique moyen $\bar{x}$ est tel que $U(\bar{x}) = kT$, subissent des forces $-(dU/dx)_{\bar{x}}(T)$ différentes de $-(dU/dx)_{\bar{x}(0)}$ ($\bar{x}_0$ étant le déplacement quadratique moyen dû à l'énergie de point zéro). Il faut alors reconstruire la densité d'états avec ces nouvelles constantes de force. En d'autres termes, le spectre de phonons d'un système anharmonique est fonction de la température.

La chaleur spécifique d'un tel système dépendra du spectre de phonons "pesé" par la statistique de Bose-Einstein. La variation de $\bar{\alpha}(T)$ (ou de $\Theta_{\text{eff}}(T)$) ne permettra pas de trancher entre deux possibilités :

- système harmonique dans lequel les structures de $n(\omega)$ sont peu à peu dévoilées par la statistique de Bose-Einstein au fur et à mesure que la température augmente;
- système anharmonique dans lequel les fréquences des modes se déplacent en fonction de la température : $n = n(\omega, T)$.

Dans ce dernier cas s'ajoute en principe une contribution c' , provenant de la variation de l'énergie de point zéro :

$$c'_v = \frac{9}{8} R \frac{d\Theta'}{dT}$$

où Θ' est proportionnel à la moyenne des vitesses du son sur toutes les directions et toutes les branches; Θ' dépend beaucoup moins de la température que Θ_D , défini de façon différente, dans un solide anisotrope (Bonnerot 1969). Faute d'évidence en faveur d'une contribution de ce type, nous n'en tiendrons pas compte.

2.4. Renormalisation des électrons.

2.4.1. Interaction électron-électron.

La densité d'états des électrons doit être renormalisée en présence des interactions de corrélation et d'échange. On en tient compte formellement dans la chaleur spécifique des métaux de transition en introduisant une densité d'états effective

$$N_{\text{eff}}(\xi_F) = \frac{N_{\text{sb}}(\xi_F)}{1 - N_{\text{sb}}(\xi_F) I}$$

où I représente ces interactions. Lorsque nous parlerons de densité d'états nue, nous sous-entendrons : renormalisée par les interactions électron-électron.

L'interaction d'échange est responsable également du renforcement de la susceptibilité magnétique dans les métaux où les électrons, à caractère d marqué, forment une bande étroite.

2.4.2. Interaction électron-phonon.

L'effet des phonons se fait sentir dans une région de largeur $\sim k\Theta$ autour du niveau de Fermi. Ici encore, on écrit :

$$N(\xi_F) = \frac{N_{\text{sb}}(\xi_F)}{1 - N_{\text{sb}}(\xi_F) V} = (1+\lambda) N_{\text{sb}}(\xi_F)$$

où V représente l'interaction. Cette renormalisation tend à disparaître aux températures supérieures à Θ_D , lorsque les phonons entrent dans le régime d'équipartition.

Ce couplage est responsable du phénomène supraconductivité qui, lui, disparaît généralement bien avant que la température n'atteigne $\Theta/10$.

2.5. Renormalisation des phonons.

Qualitativement, l'influence des électrons dans un système de phonons se manifeste par une réduction des fréquences de phonons. Ceci résulte de l'écrantage du potentiel du réseau et du module d'élasticité du gaz d'électrons.

Dans la limite acoustique ($\omega \rightarrow 0$) l'interaction électron-phonon renormalise la vitesse du son qui, pour le mode longitudinal au moins, peut s'approcher (Ziman 1964) par

$$\Theta \div v_s \div (N(\varepsilon_F))^{-1/2}$$

Lorsque $\omega \neq 0$, on peut s'attendre à trouver le reflet des anomalies du spectre électronique dans les relations de dispersion. En particulier, pour certaines valeurs de q dépendant de la topologie de la surface de Fermi, l'écrantage peut devenir très faible et mener à l'instabilité de Kohn; on constate alors la présence de forces de longue portée (non écrantées); l'effet sur le spectre de phonons est cependant difficile à mettre en évidence.

2.6. Théories de la supraconductivité.

Les théories de la supraconductivité considérée comme un effet du couplage électron-phonon fournissent des relations du type

$$\frac{T_c}{\Theta} \sim e^{-\frac{1}{g}}$$

Θ devant être compris comme une fréquence typique du spectre de phonons; g est une fonction du couplage.

Dans la limite BCS du couplage faible,

$$g = N(\varepsilon_F)V = N(\varepsilon_F)(V_{ph} - U_c) \cong \lambda - \mu^*$$

où V_{ph} est le potentiel de couplage électron-phonon et U_c le potentiel de répulsion coulombienne.

McMillan (1968), dans sa théorie du couplage fort, tient compte de la renormalisation de la densité d'états et montre que l'interaction de Coulomb doit être corrigée de telle sorte que

$$\begin{aligned} g &= N(\varepsilon_F) \left[V_{ph} \left(1 - \frac{\langle \omega \rangle}{\omega_0} N_{sb}(\varepsilon_F) U_c \right) - U_c \right] \\ &= \frac{\lambda - \mu^* - \frac{\langle \omega \rangle}{\omega_0} \lambda \mu^*}{1 + \lambda} ; \quad \begin{aligned} N_{sb}(\varepsilon_F) V_{ph} &= \lambda \\ N_{sb}(\varepsilon_F) U_c &= \mu^* \end{aligned} \end{aligned}$$

La forme du spectre de phonons intervient explicitement dans le facteur $\frac{\langle \omega \rangle}{\omega_0}$ où $\langle \omega \rangle$ est une fréquence moyenne et ω_0 la fréquence limite, et implicitement dans λ .

Hertel (1971) reprend le calcul du pseudo-potentiel de Coulomb et, en utilisant un spectre de phonons du type Einstein, trouve une relation du type

$$g = g(\lambda, \lambda^2, \mu^*)$$

qui impose une limitation plus draconienne sur T_c . La fig. 2.2. montre l'évolution pessimiste des prédictions avec le temps.

Le problème crucial réside dans le calcul de λ à partir de principes fondamentaux. McMillan explicite ce paramètre :

$$\lambda = \frac{N_{sb}(\varepsilon_F) \langle J^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} = \frac{\eta}{M \langle \omega \rangle^2}$$

$\langle J^2 \rangle$ étant une moyenne des éléments de matrice de l'interaction électron-phonon et η étant approximativement constant dans une classe de matériaux donnée. Hopfield (1971) calcule ce terme et trouve que dans la limite d'une forte densité d'états d , celle-ci n'intervient plus, η étant alors gouverné par des paramètres atomiques et par la densité d'états p lentement variable. λ et T_c dépendent alors essentiellement des fréquences de phonons.

En fait, ces fréquences sont influencées à leur tour par $N_{sb}(\varepsilon_F)$ via l'interaction électron-phonon et il est difficile de confirmer ou d'infirmer expérimentalement cette théorie.

Signalons enfin que dans les alliages en général - et les Al5 en particulier - le problème théorique n'est pas encore résolu; la chimie des alliages intervient - il faut tenir compte des transferts de charge - et les valeurs de λ déterminées expérimentalement sont des moyennes qui restent à définir sur le plan théorique.

2.7. Chaleur spécifique à l'état supraconducteur.

La supraconductivité étant un phénomène collectif électronique, on considère que seule la chaleur spécifique du sous-système d'électrons est modifiée par la transition à l'état supraconducteur. C'est évidemment une approximation puisque les phonons sont couplés aux électrons; citons comme exemple la stabilisation des constantes élastiques au-dessous de T_c dans certains Al5.

La supraconductivité se traduit par l'apparition d'une bande interdite $2\Delta(T)$ qui, au zéro absolu, prend la valeur BCS de $3,52 k T_c$. Dans le domaine de température où $\Delta(T)$ varie peu, la chaleur spécifique suit une loi exponentielle :

$$c_{es} = A \gamma T_c \exp(-BT_c/T)$$

où, dans le modèle BCS, les valeurs $A = 8,5$ et $B = 1,44$ fournissent une bonne formule d'interpolation entre $T_c/T = 2,5$ et $T_c/T = 6$; au zéro absolu, le paramètre B prend la valeur $\Delta(0)/kT_c = 1,76$. A la température critique, la chaleur spécifique atteint $2,43 \gamma T_c$ si bien que

$$\Delta c(T_c) \equiv c_{es}(T_c) - c_{en}(T_c) = 1,43 \gamma T_c$$

Dans le cas du couplage fort, la valeur normalisée de la bande interdite dépasse la valeur BCS. Dans certaines conditions, Geilikman (1966) obtient une relation entre Δ et T_c/θ :

$$\frac{\Delta(0)}{\Delta_{BCS}(0)} = 1 + 5,3 \left(\frac{T_c}{\theta} \right)^2 \ln \frac{\theta}{T_c}$$

$k\theta/\hbar$ étant une fréquence typique de phonons, proche de ω_D . Il en résulte, en fonction du couplage :

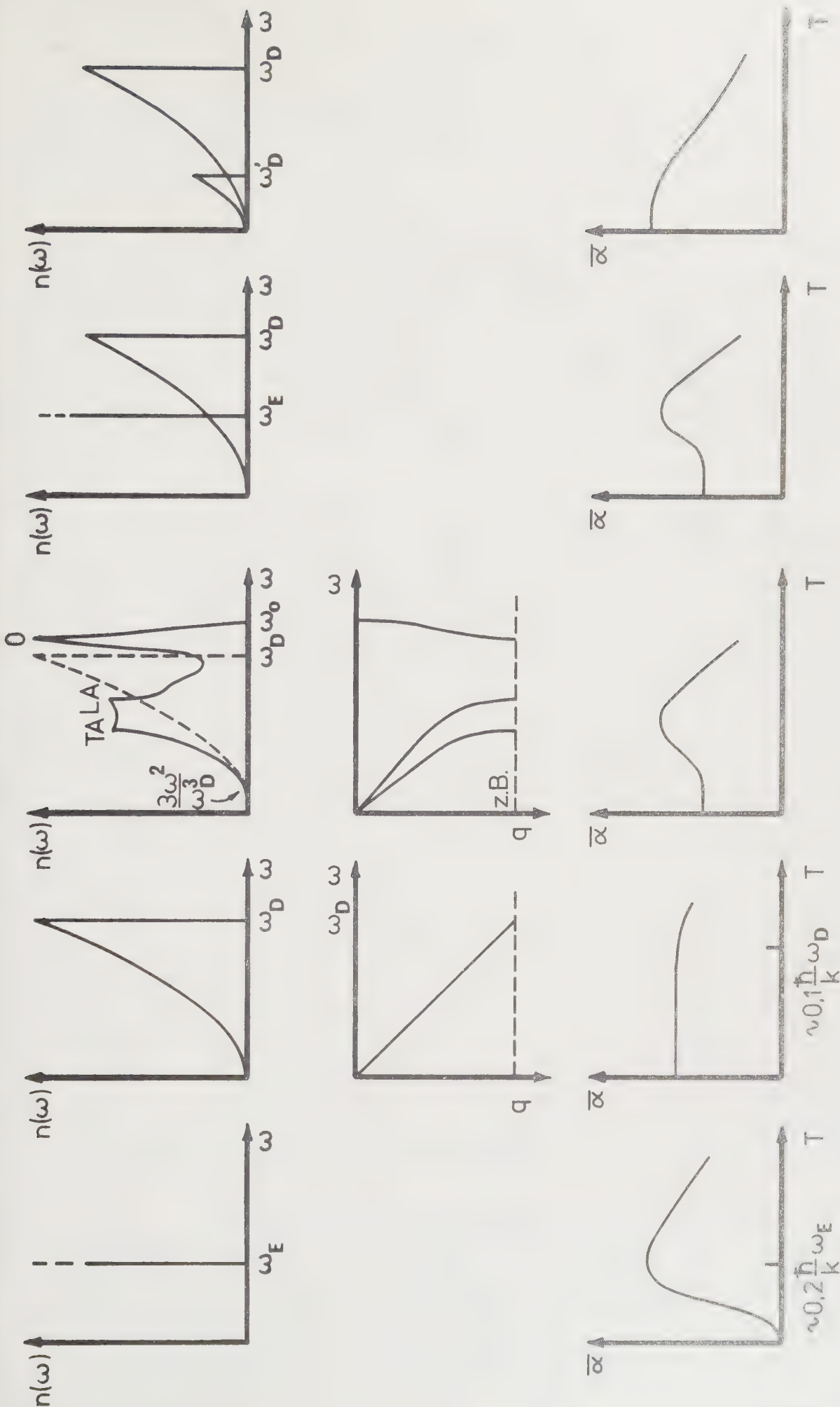
- une augmentation de la discontinuité de chaleur spécifique normalisée à T_c ;
- une augmentation des facteurs A et B caractérisant la décroissance exponentielle de la chaleur spécifique au-dessous de T_c .

2.8 Bibliographie.

- B.T. Geilikman, V.Z. Kresin, Sov. Phys. - Solid State 7, 2659 (1966)
- G. Gilat, R.M. Nicklov, Phys. Rev. 143, 487 (1966)
- P. Hertel, Z. Physik 248, 272 (1971)
- J.J. Hopfield, Physica 55, 41 (1971)
- W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids (Cambridge University Press, London, 1964), p. 173.

Légendes des figures.

- Fig. 2.1. Densité d'états, courbes de dispersion et chaleur spécifique du réseau ($\bar{\alpha} \equiv c_{ph}/T^3$) dans différents modèles schématisés.
- Fig. 2.2. Comparaison des fonctions $\frac{T_c}{\Theta_D}(\lambda)$ selon BCS, McMillan et Hertel (loc. cit.) avec $N(\mathcal{E}_F)U_c$ ou $\mu^* = 0,1$



réseau

continuum

oscillateurs
indépendants

Fig. 2.1

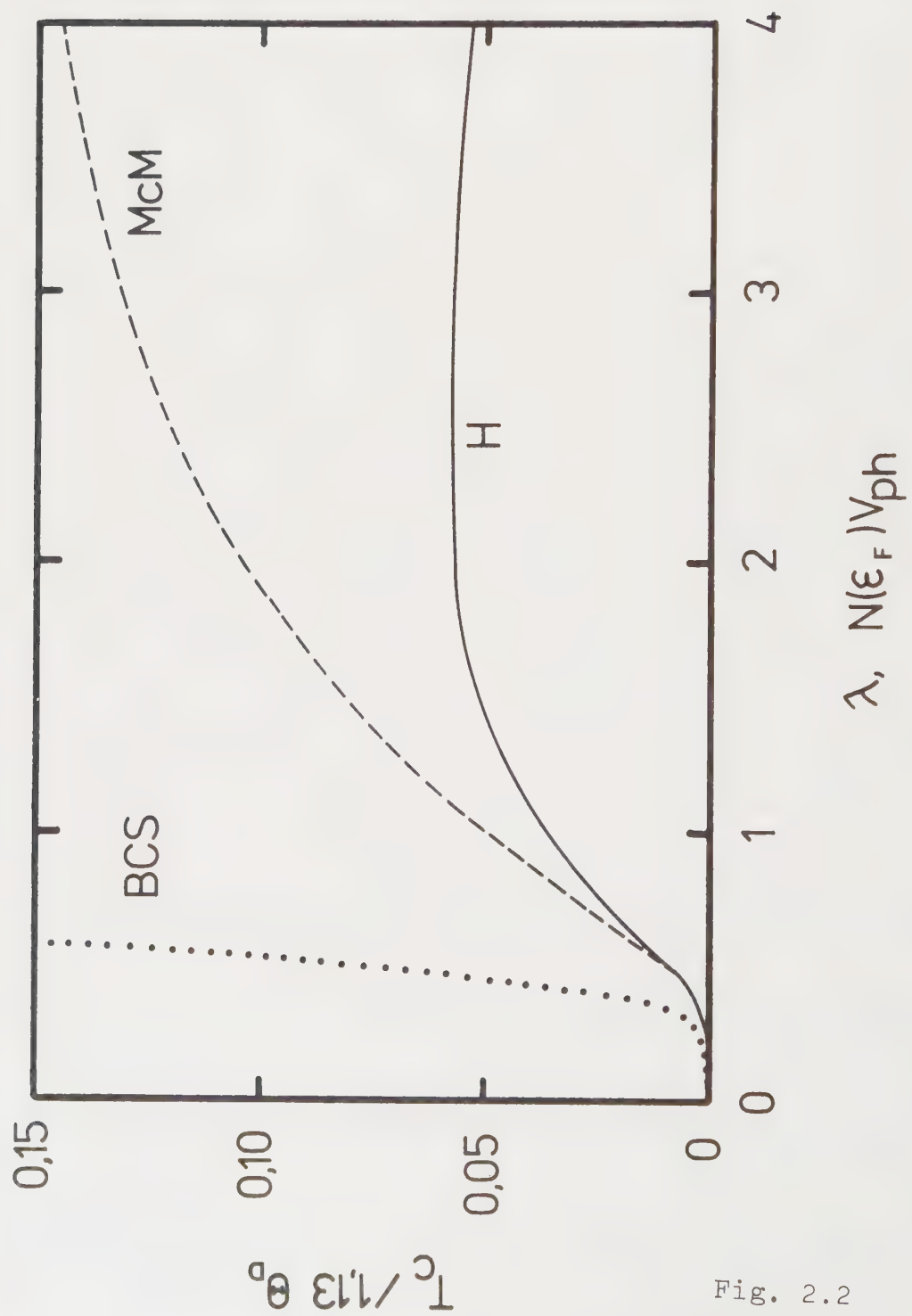


Fig. 2.2

3. Méthode expérimentale.

3.1. Préparation.

Sauf indication contraire, les échantillons ont été fondus au four à arc sous atmosphère d'argon. Le cas échéant, ils ont été recuits sous vide afin d'être homogénéisés ou ordonnés; les traitements thermiques utilisés ont été choisis en fonction de l'expérience du groupe de métallurgie physique du DPMC (Flukiger 1972).

Les analyses par diffraction de rayons X, effectuées à l'aide d'une caméra Guinier - de Wolff, ont permis d'identifier les phases et de calculer les constantes réticulaires.

3.2. Supraconductivité.

Pour mesurer préalablement T_c , plusieurs systèmes ont été utilisés au cours de ce travail, tous basés sur le changement de perméabilité effective à la transition; pour compléter et remplacer la méthode balistique traditionnelle, nous avons développé des systèmes travaillant en courant alternatif de basse fréquence et permettant l'enregistrement (Table 3.1; les détails techniques sont renvoyés en appendice).

Nous définissons T_c comme la température à laquelle s'est opérée la moitié du changement de perméabilité effective. Certaines mesures de chaleur spécifique montrent que dans les cas pathologiques, une infime portion de l'échantillon peut écranter le volume entier; la mesure calorimétrique est donc plus objective.

3.3. Chaleur spécifique.

La chaleur spécifique a été mesurée au moyen de l'appareillage de base de Spitzli (1968) auquel nous avons apporté des modifications portant sur la lecture et la stabilisation de la température, améliorant la précision au-dessus de 4 K et accélérant la manoeuvre de façon appréciable (par ex. 50-60 points d'étalonnage, 100-150 mesures de c_p de 1,3 à 35 K en deux périodes de 8-9 h.) Les caractéristiques résumées sont données dans la table 3.2; on trouvera en appendice la description détaillée de l'appareillage périphérique ainsi que la description d'un calorimètre récemment étudié pour fonctionner dans le champ d'une bobine supraconductrice de 50 kOe (non utilisé dans ce travail).

Les performances de l'appareillage ont été testées jusqu'à 25 K par la mesure d'échantillons d'or et d'argent; la comparaison avec des mesures récentes (Boerstael 1971) indique que la précision est de 0,5 à 1 % dans ce domaine de température. La déviation statistique est en général plus faible, de l'ordre de 0,2 %, ce qui permet de détecter des anomalies assez fines - par exemple le minimum de θ à 15 K dans l'or ($\Delta\theta/\theta \sim 1\%$).

Ces erreurs de nature purement expérimentale sont pratiquement négligeables lorsqu'on calcule les coefficients utiles γ , θ , etc.; l'incertitude dépend alors principalement de l'étendue du domaine de mesure, de la température critique, des défauts métallurgiques, de la présence de termes de nature incertaine, etc.

L'exploitation des données a été grandement facilitée par le programme de Heiniger écrit pour CDC 3800 (Spitzli 1968) qui effectue en une vingtaine de secondes l'interpolation des points d'étalonnage, le calcul, les corrections et l'analyse des données; les mesures sont représentées par des polynômes

$$\begin{aligned} c(T > T_c) &= \gamma T + \alpha T^3 \\ \text{puis } &\gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5 \\ &\gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5 + \delta T^7 \\ &\gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5 + \delta T^7 + \varepsilon T^9 \end{aligned}$$

répondant le cas échéant aux conditions

$$\int_0^{T_0 \geq T_c} (\gamma T + \alpha T^3 + \dots) \frac{dT}{T} = \int_0^{T_0 \geq T_c} c_{\text{supra}}(T) \frac{dT}{T}$$

et

$$\alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(c_{\text{supra}}/T)}{d(T^2)}$$

Lorsque la transition est étalée, nous définissons T_c comme la température à laquelle c/T atteint la valeur $\frac{1}{2} [(c/T)_{\text{max}} + (c/T)_{\text{min}}]$.

3.4. Bibliographie

B.M. Boerstael, J.J. Zwart, J. Hansen, *Physica* 54, 442 (1971)

R. Flukiger, thèse, Genève 1972.

P. Spitzli, thèse, Genève 1970.

Table 3.1.: Caractéristiques de l'appareillage utilisé pour détecter la transition supraconductrice.

	A	B	C
Elément sensible	mutuelles en opposition.	mutuelles en opposition	pont de mutuelles
Champ	$\sim 5 [\text{Oe}]$	$\sim 1 [\text{Oe}_{\text{eff}}]$	$\sim 1 [\text{Oe}_{\text{eff}}]$
Fréquence	$\rightarrow 0$	16 [Hz]	25/12,5/6,25 [Hz]
Amplification	galvanomètre balistique + amplificateur galvanométrique	amplificateur électronique accordé (filtre actif)	détecteur de phase
Mesure de température	pression vap. He, thermomètre à gaz + manomètres à Hg et à huile	pression vap. He, thermomètre à gaz, Allen-Bradley pour enregistrement + manomètres à Hg et à huile	germistor + voltmètre digital; rampe continue asservie
Contrôle	Pb ($T_c = 7,19 \text{ K}$)	Pb	Pb
Contact thermique échantillon-thermomètre	par He liquide ou gazeux dans support isolant	par He liquide ou gazeux dans support isolant	par He liq. ou gaz, et contact cuivre
Volume de l'échantillon	0,02 - 1 [cm ³]	0,005-5 [cm ³] (échantillons pour mesure de ch.sp.)	0,001 - 0,5 [cm ³]
Nombre	6	3	7; commutation automatique
Défauts	Lenteur faible sensibilité instabilité	Contact thermique lent	Interactions entre bobines voisines
Avantages	Simplicité	Sensibilité Résolution Stabilité Enregistrement	Sensibilité Enregistrement Automatisme

Table 3.2.: Caractéristiques de l'appareillage utilisé pour mesurer la chaleur spécifique.

<u>Calorimètre</u>	
contact thermique	"Pince à sucre"; mâchoires en Cu
écran	Boîtier du calorimètre en Cu
vide	Avant mesure $\sim 0,01 \mu\text{Hg}$ (300 K) Après mesure $\sim 1 \mu\text{Hg}$ (300 K)
<u>Thermométrie</u>	
thermomètre	film de carbone sur échantillon (typ. $20 \text{ K}\Omega$ à 1,2 K $10 \text{ K}\Omega$ à 4,2 K $5 \text{ K}\Omega$ à 300 K)
étalonnage	précède chaque mesure 1,2 - 4,2 K : pression de vap. He liq. 20 points > 4,2 K : thermomètre à gaz, tous les 5 à 7 % de T.
stabilisation	1,2 - 2,2 K : manuelle par vanne 2,2 - 4,2 K : manostat à Hg > 4,2 K : chauffage électrique commandé par le th. à gaz
lecture de T	courant stabilisé ($\pm 0,005 \%$) dans le film de carbone; 0,5 à 2 μA . voltmètre digital, échelle 20,000 mV.
<u>Calorimétrie</u>	
méthode	impulsions de chaleur; $\Delta T \sim 0,1 \text{ K}$ sauf à T_c /contrôle de la dérive
chauffage	film de carbone, 20-1500 μA , 1 - 300 s. (typ. 10 s)
mesure de ΔQ	tension, courant : voltmètre digital ($\pm 0,1\%$) temps : horloge électronique basée sur le réseau 50 Hz ($\pm 0,01\text{s}$)
<u>Echantillon</u>	
masse	5 à 50 g (typ. 10 g); non usiné.
<u>Divers</u>	
corrections	$\sim 15 \text{ mg}$ de Cu $\sim 5 \text{ mg}$ de laque dérive ($\frac{d\Delta T}{\Delta T} \lesssim 1 \%$ au-dessus de 1,8 K) chauffage des fils de descente fém. thermique (typ. $\lesssim 1 \mu\text{V}$)
durée	env. 9 h., 1,3 - 15 K env. 9 h., 10 - 35 K
consommation	env. 3,5 l. He, 1,3 - 15 K } env. 2 l. He, 10 - 35 K } Dewars verre

4. La série d'alliages $V_3Ir - V_3Pt - V_3Au$

4.1. Introduction

Ce chapitre est essentiellement une étude du V_3Au . Le V_3Au est un alliage du type Al5 dont la température de transition supraconductrice présente la particularité de passer de moins de 15 millidegrés Kelvin à plus de 3 degrés suivant le traitement thermique que l'alliage a subi. On n'observe pas de changement de structure cristalline; il s'agit donc d'un effet d'ordre. (Hein et al. 1969; Blaugher et al. 1969).

Ce phénomène soulève une question : quelle est l'origine microscopique de la variation de la température de transition ?

La théorie de la supraconductivité met en relation la température de transition T_c avec le spectre des excitations électroniques d'une part et avec le spectre des excitations phononiques d'autre part. On s'attend donc à observer après un recuit un changement important dans l'un ou l'autre de ces spectres.

Les mesures de chaleur spécifique permettront d'évaluer quantitativement ces modifications. A l'aide de mesures complémentaires de susceptibilité magnétique, il sera possible de spécifier les conditions particulières menant à un effet d'ordre géant dans le V_3Au .

4.2. Effet d'ordre d'origine phononique ?

Un spectre de phonons donné devient plus favorable à la supraconductivité si l'on peut déplacer la répartition des fréquences vers le bas, phénomène observé dans certaines couches minces. Ceci pourrait résulter de l'apparition de nouvelles branches dans le cas du V_3Au ordonné.

Les fréquences les plus efficaces de ce point de vue sont celles qui sont situées dans la partie inférieure du spectre, entre $5 \frac{kT_c}{h}$ et $10 \frac{kT_c}{h}$ (Bergmann et Rainer, 1973).

Il est en principe possible d'obtenir la répartition des états dans le spectre de phonons en inversant les données de chaleur spécifique du réseau mesurées dans un intervalle de température assez grand. Dans ce but, nous avons mesuré la capacité calorifique d'un premier échantillon "a" de V_3Au ordonné par un traitement thermique à 700 °C, puis celle du même échantillon après un bref recuit à 1150 °C suivi d'une trempe dans l'eau glacée. A titre de comparaison figurent également les mesures effectuées sur les alliages voisins V_3Ir et V_3Pt (Fig. 4.1)

La courbure des graphiques $c/T = f(T^2)$ indique que le spectre de phonons s'écarte fortement du modèle de Debye à des températures assez basses. Ceci apparaît mieux dans la fig. 4.2 où l'on a porté la pente moyenne

$$\bar{\alpha}(T) \equiv \frac{1}{T^2} \left(\frac{c}{T} - \gamma \right)$$

en fonction de la température. Selon le modèle de Debye, $\bar{\alpha}$ devrait être constant jusqu'à 30 ou 40 K ($\sim \theta_D/10$).

Il n'est pas question, à partir de ces mesures, de retrouver les spectres de phonons complets de chacun de ces alliages; nous préférons choisir un modèle contenant un nombre minimum de paramètres à adapter. Les mesures peuvent être reproduites avec fidélité dans toute la plage de températures si l'on choisit un spectre composé d'un pic du type Einstein caractérisé par sa fréquence ν_E et sa normalisation D , superposé à un spectre de Debye paramétrisé par une fréquence ν_D

$$F(\nu) = \begin{cases} \frac{1}{1+D} \left[\frac{3\nu^2}{\nu_D^3} + D \delta(\nu - \nu_E) \right], & \nu \leq \nu_D \\ 0, & \nu > \nu_D \end{cases}$$

La chaleur spécifique dans ce modèle est

$$C(T) = \frac{1}{1+D} \left[c_D\left(\frac{h\nu_D}{kT}\right) + D c_E\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right) \right]$$

où $c_D(x)$ et $c_E(x)$ sont les fonctions de chaleur spécifique de Debye et d'Einstein dont les valeurs numériques sont disponibles dans des tables (Gopal 1966).

Ce modèle reproduit bien le comportement de $\bar{\alpha}(T)$ mesuré expérimentalement (fig. 4.1). Soit T_m la température à laquelle $\bar{\alpha}$ passe par un maximum; alors (cf. annexe en fin de chapitre)

$$\frac{h\nu_E}{k} = x_m T_m$$

$$\frac{D}{1+D} = \frac{\left(\frac{h\nu_E}{k}\right)^3}{3y_m R} \left[\bar{\alpha}(T_m) - \bar{\alpha}(0) \right] \approx D \quad (D \ll 1)$$

$$\left(\frac{h\nu_D}{k}\right)^3 = \frac{12}{5} \frac{R \pi^4}{(1+D)\bar{\alpha}(0)} = \frac{\theta_0^3}{1+D}$$

où x_m est le nombre qui satisfait l'équation $x_m = 5 \tanh \frac{x_m}{2} = 4,928...$ et $y_m = x_m^5 e^{x_m} (e^{x_m} - 1)^{-2} = \frac{1}{4} x_m^3 (25 - x_m^2) = 21,35...$; R est la constante des gaz parfaits. Ces expressions sont valables si ν_E n'est pas trop grand par rapport à ν_D ($\nu_E \lesssim \frac{1}{2} \nu_D$).

Nous avons ainsi déterminé les grandeurs ν_E , D et ν_D dans les alliages V_3Ir , V_3Pt , V_3Au trempé et V_3Au recuit. (Table 4.1, Fig. 4.3).

	V_3Ir	V_3Pt	$V_3Au(a)$ trempé	$V_3Au(a)$ recuit
T_c [K]	< 1.2	2.88	0.2 - 0.8	2.23
θ_0 [K]	443	413	337	347
$\frac{h\nu_D}{k}$ [K]	427	396	330	339
$\frac{h\nu_E}{k}$ [K]	163	138	105	104
D	0,12	0,14	0,062	0,075

Table 4.1. Résultats de l'analyse de la chaleur spécifique du réseau en termes d'Einstein et de Debye.

Le spectre de phonons présente une structure dans tous les cas au tiers environ de la fréquence limite de Debye. Il est donc tentant d'expliquer l'effet d'ordre par un phénomène phononique.

Sans chercher à connaître l'origine de cette structure*, on peut, un fois muni de ces résultats, évaluer les moyennes du spectre de phonons qui interviennent dans le calcul de T_c selon la formule de McMillan. Ce sont :

$$\langle \omega \rangle \equiv \frac{\int \alpha^2(\omega) F(\omega) d\omega}{\int \alpha^2(\omega) F(\omega) \omega^{-1} d\omega} \approx \frac{\int F(\omega) d\omega}{\int F(\omega) \omega^{-1} d\omega} = \omega_D \left[\frac{1 + D}{\frac{3}{2} + D \frac{\omega_D}{\omega_E}} \right]$$

$$\langle \omega^2 \rangle \equiv \frac{\int \alpha^2(\omega) F(\omega) \omega d\omega}{\int \alpha^2(\omega) F(\omega) \omega^{-1} d\omega} \approx \frac{\int F(\omega) \omega d\omega}{\int F(\omega) \omega^{-1} d\omega} = \frac{\omega_D^2}{2} \left[\frac{3 + 4D \frac{\omega_E}{\omega_D}}{3 + 2D \frac{\omega_D}{\omega_E}} \right]$$

* Des effets similaires dans le niobium et le vanadium purs, mais à des températures plus basses, ont été attribués à une anomalie de Kohn.

Ces moyennes* influencent le paramètre d'interaction λ :

$$\lambda = \frac{N_{sb}(\epsilon_F) \langle J^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$$

et finalement la température critique

$$k T_c = h \nu_D \exp \left[- \frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^* - \frac{\langle \omega \rangle}{\omega_D} \lambda \mu^*} \right]$$

Toutes choses restant égales par ailleurs, on constate que les changements après recuit de la température de Debye et de la répartition des fréquences peuvent expliquer au plus 5 % de l'augmentation de T_c dans le V_3Au . A cette réserve près que nous n'avons pas pu, par notre méthode, explorer la seconde moitié du spectre de phonons, la variation de T_c avec l'ordre dans le V_3Au n'apparaît pas comme un effet phononique. Il faut toutefois noter qu'un calcul récent (Bergmann 1973) a montré que la température de transition est moins sensible aux changements de $\alpha^2 F(\omega)$ dans les fréquences élevées.

4.3. Effet d'ordre d'origine électronique ?

Le modèle de Labbé et Friedel prévoit une réduction de la densité d'états au niveau de Fermi lorsque la longueur des chaînes d'atomes (de vanadium dans ce cas) dans la structure Al_5 est finie, c'est-à-dire lorsque l'alliage est désordonné (Labbé et al. 1972).

Cet effet est difficile à évaluer quantitativement si l'on considère les transferts possibles d'électrons entre bandes différentes. Il est en tous cas observable puisque nous avons mesuré des valeurs de γ situées entre 7 et 13 [$mJ K^{-1} atg^{-1}$] suivant le traitement thermique.

Est-ce que ce changement de densité d'états peut expliquer à lui seul la variation de T_c ($> 300\%$) ? Pour répondre à cette question, nous revenons à la formule de McMillan. Deux termes dépendent de la densité d'états, ce sont λ et μ^* . Le pseudopotentiel de Coulomb écranté de Morel et Anderson, μ^* , dépend peu de $N_{sb}(\epsilon_F)$ car le dénominateur de l'expression suivante est nettement plus grand que 1 :

$$\mu^* = \frac{N_{sb}(\epsilon_F) V_c}{1 + N_{sb}(\epsilon_F) V_c \ln \frac{\epsilon_B}{k\theta}} \equiv \frac{\mu}{1 + \mu \ln \frac{\epsilon_B}{k\theta}}$$

* $\alpha^2(\omega)$ varie lentement là où $F(\omega)$ contribue à l'intégrale (Rowell et al. 1969)

Le paramètre d'interaction électron-phonon, λ , peut varier rapidement avec la densité d'états, contrairement à ce que l'on observe dans les métaux simples. On peut s'en convaincre en calculant λ à partir de T_c et γ_D (on a choisi pour μ^* la valeur estimée du vanadium pur, soit 0,18, constante en première approximation, puis corrigée selon la formule ci-dessus en tenant compte de la variation de $N_{sb}(\xi_F)$) et en portant ce résultat en fonction de la densité d'états nue calculée à partir de γ et λ . Nous avons pour cela utilisé un second échantillon "b" de V_3Au dont la transition a été portée de environ 0,8 K à 1,6 K, puis 2,2 K et 2,9 K par des recuits successifs (Fig. 4.4; tabl. 4.2).

Il apparaît que λ est directement proportionnel dans ce cas à la densité d'états nue (Fig. 4.5).

L'élément de matrice $\langle J^2 \rangle$ est resté constant pendant le recuit et n'est donc pas fonction de la densité d'états.

Il est à noter qu'un autre exemple de relation linéaire entre λ et N_{sb} a été trouvé dans les $Al_{15} V_3 Ga_{1-x} Sn_x$ (Fradin et al. 1973).

A partir de cette corrélation entre λ et $N_{sb}(\xi_F)$, il est possible de tirer une relation entre T_c et γ pour le V_3Au (Fig. 4.6).

On voit qu'entre $\gamma = 5$ et $\gamma = 10$ [$mJ K^{-2} atg^{-1}$], T_c change de deux ordres de grandeur : c'est une fonction qui croît très rapidement tant que γ est faible, c'est-à-dire lorsque λ est proche de μ^* . La variation est beaucoup plus lente lorsque γ atteint des valeurs élevées.

Contrairement à Blaugher et al. (1969) nous n'avons pas pu produire d'échantillon de V_3Au (Al5) de température critique non mesurable. Par trempe à l'argon de lamelles de V_3Au , il a été possible de former un échantillon non supraconducteur, mais de phase A2 (bcc). Ces lamelles collées à la laque ont permis de former un échantillon de taille suffisante (~ 5 g) pour effectuer une mesure de chaleur spécifique conventionnelle (Fig 4.4 et 4.7).

Le coefficient γ mesuré ($5,1 mJK^{-2}atg^{-1}$) correspond d'après la fig. 4.6 à une température de transition de ~ 0.01 K; mais il faut souligner que la structure a changé, modifiant la répartition des fréquences dans le spectre de phonons. Ceci apparaît dans la courbure de la chaleur spécifique en fonction de la température (Fig. 4.7). Cette nouvelle distribution est plus favorable à la supraconductivité - il y a plus de phonons de basse énergie - mais d'après une estimation numérique l'effet dominant est la diminution de la densité d'états électroniques. La fig. 4.6 reste donc au moins qualitativement valable pour décrire cet alliage.

En conclusion, la variation de la température de transition peut s'expliquer par le biais de la densité d'états électroniques seulement; l'énorme domaine de variation de T_c et le plafonnement aux alentours de 3,2 K apparaissent naturellement dans l'analyse ci-dessus comme une conséquence de l'équation de McMillan lorsque μ^* atteint des valeurs assez élevées. Ce dernier point méritait d'être confirmé par une mesure de susceptibilité magnétique.

4.4. Susceptibilité du V_3Au et interaction de Coulomb.

La susceptibilité de spin statique est renforcée par un terme $(1-\mu)^{-1}$ dépendant de l'interaction de Coulomb :

$$\chi_p = \frac{2\mu_B^2 N_{sb}(\epsilon_F)}{1-\mu}$$

alors que la chaleur spécifique des électrons renormalisés par les phonons est donnée par :

$$\frac{C_e}{T} = \gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N_{sb}(\epsilon_F) (1+\lambda)$$

En unités usuelles, [10^{-6} uem/atg] et [$\text{mJ}/\text{k}^2\text{atg}$], on a donc la relation

$$\chi_p = 13,7 \gamma \frac{1}{(1+\lambda)(1-\mu)}$$

Nous voulons évaluer μ . Pour éliminer les termes superposés à χ_p dans la susceptibilité totale, nous calculons le rapport $\Delta\chi/\Delta\gamma$ avec deux recuits différents du même échantillon (Fig. 4,8, Table 4.2).

	$V_3Au(b)$, différents recuits				
T_c [K]	0,8	1,6	1,8	2,2	2,87
γ [$\text{mJK}^{-2}\text{atg}^{-1}$]	9,03	11,10	(11,45*)	12,11	13,08
$10^6 \chi$ [uem atg $^{-1}$] à 20K			345		394
λ	0,49	0,57	(0,58*)	0,61	0,65

Table 4.2. Température critique, coefficient de chaleur spécifique électronique, susceptibilité magnétique et constante de couplage électron-phonon (d'après la formule de McMillan) d'un même échantillon de V_3Au (* : valeurs interpolées).

C'est une fraction de l'échantillon V_3Au (b) avec $T_c = 2,9$ K qui a servi à mesurer la susceptibilité; cette fraction a été recuite indépendamment pour la seconde mesure ($T_c = 1,8$ K) et la valeur de χ correspondante a été interpolée d'après la corrélation expérimentale $\chi - T_c$.

La valeur élevée que nous obtenons ainsi, soit $\mu = 0,7$, justifie le choix d'un μ^* également élevé. Nous trouvons $\mu^* \sim 0,18$ pour $\xi_B \sim 2$ eV. Il faut cependant noter que le choix de ξ_B (qui n'intervient que par son logarithme) est assez arbitraire car la structure de bande du V_3Au au voisinage du niveau de Fermi n'est certainement pas simple. La variation de χ en fonction de T laisse supposer qu'une petite fraction de la densité d'états totale est due à une structure fine caractérisée par une température de dégénérescence de l'ordre de 300 K; la finesse et l'amplitude de cette structure dépendent de l'ordre. Nous arrivons à ce chiffre de 300 K par une comparaison entre la susceptibilité calculée dans le modèle RCA (Cohen 1967) et la susceptibilité mesurée en unités réduites (Fig. 4.9).

L'inflexion de la courbe $(\chi/\chi_0) = f(\log T)$ a lieu pour $(T/T_0) \sim 0,5$; nous l'observons à ~ 150 K. Nous évaluons donc à 300 K (ordre de grandeur) la température de dégénérescence qui caractérise la structure fine au voisinage du niveau de Fermi. Ce résultat est dans une large mesure indépendant du modèle choisi pour décrire la structure fine, et toute modification du modèle en vue d'une meilleure adaptation aux mesures est d'intérêt purement académique. C'est ainsi par exemple qu'une sous-bande rectangulaire de 300 K de largeur, qui donne une contribution $\chi \propto \tanh(T_d/2T)$ renforcée par un facteur $\mu \div \chi$, peut également décrire les mesures.

Il est intéressant de confronter ce chiffre avec une estimation basée sur la modification de la densité d'états due au désordre dans le modèle de Labbé et Friedel (Labbé et al., 1970). En définissant $y \equiv N(E)/N_0(E)$ et $x \equiv 2\pi c/ka$ l'effet est décrit, dans l'approximation où $k \ll \pi/a$, par

$$y = (1 + x + x^2) e^{-x} \quad (\text{Fig. 4.10})$$

$N_0(E)$ est la densité d'états non perturbée; c est la concentration de défauts sur une chaîne d'atomes de vanadium espacés de $a/2$. Pour calculer la réduction de la densité d'états au niveau de Fermi il faut tenir compte du déplacement de ce dernier. Dans le cas d'une sous-bande unique, la conservation du nombre total d'électrons implique que

$$\frac{k_F}{k_{F_0}} = \frac{e^{x_F}}{1 + x_F} \quad \text{où} \quad x_F = 2\pi c/k_F(c)a$$

k_{F0} étant le vecteur de Fermi de la chaîne parfaite. Ceci implique une réduction de la densité d'états au niveau de Fermi telle que

$$y_F = (1 + 2x_F + 2x_F^2 + x_F^3) e^{-2x_F} \leq 1 \quad (\text{Fig. 4.10})$$

$$\text{où } y_F = N(E_F)/N_0(E_{F0})$$

La fig. 4.10 donne enfin le résultat d'un calcul à la machine de la fonction $y_F = f(x_{F0})$ où $x_{F0} = 2\pi c/k_{F0}a$ est directement proportionnel à la concentration de défauts.

Pour évaluer $E_F(c)$ et E_{F0} (c'est-à-dire $k_F(c)$ et k_{F0}) nous nous basons sur une estimation antérieure de $\frac{\gamma}{\gamma_0} = f(c)$. (Spitzli 1970).

La différence entre (γ/γ_0) et $N(E_F)/N_0(E_{F0})$ due au couplage électron-phonons est de quelques pour-cent et peut être négligée ici. γ est réduit de 30 % lorsque $c = 3\%$ (c est déduit de mesures d'ordre par diffractométrie aux rayons X).

$N(E_F)/N_0(E_{F0}) = 0,7$ implique $x_{F0} = 1,95$ et $x_F = 1,25$ dans le modèle, et, en utilisant la relation de dispersion

$$\frac{E - E_0}{\frac{1}{2}W} = 1 - \cos \frac{ka}{2} \approx \frac{1}{8} k^2 a^2, \quad \text{on trouve finalement}$$

$$E_F - E_0 = W \left(\frac{\pi c}{2x_F} \right)^2 \approx 0,0014 W$$

$$E_{F0} - E_0 = W \left(\frac{\pi c}{2x_{F0}} \right)^2 \approx 0,0006 W$$

(E_0 est l'énergie du bord de la bande)

Si nous prenons une largeur de bande typique dans le modèle de Labbé et Friedel, soit $W \sim 10$ eV, la température de Fermi de l'alliage ordonné est alors 70 K et celle de l'alliage contenant 3 % de défauts sur les chaînes est 160 K. L'ordre de grandeur (102 K) est comparable à l'estimation basée sur la susceptibilité. Ceci est satisfaisant, car ce calcul négligeant les transferts d'électrons entre sous-bandes tend à sous-évaluer la largeur de bande nécessaire pour qu'un certain nombre de défauts réduisent la densité d'états d'un facteur donné.

4.5. Ions magnétiques dans le $V_3\text{Au}$.

Le facteur de Stoner étant relativement élevé, il devrait être possible d'induire un ferromagnétisme de bande. Il faudrait pour cela, comme dans le cas du Pd, augmenter encore par alliage la densité d'états électroniques au niveau de Fermi.

Quelques ternaires à faible teneur en Fe, Co, Ni et Pd ont été formés par fusion au four à arc et recuits à 650 °C.

V_3Co ($T_c < 0,015$ K, $\gamma = 2,8$ mJ/k²atg), V_3Ni (non stoechiométrique, $T_c = 0,35$ K, $\gamma = 4,5$ mJ/k²atg) et V_3Pd ($T_c = 0,08$ K, $\gamma = 5$ mJ/k²atg) existent en phase Al5. (Blaugher 1969; Hein 1969; van Reuth 1968)

L'abaissement de T_c dans tous les cas (Fig. 4.11) et l'absence de ferromagnétisme ont été interprétés comme une diminution de la densité d'états et les recherches dans cette direction n'ont pas été poursuivies.

4.6. Conclusion

La chaleur spécifique du V_3Au en fonction de l'état d'ordre montre que

- le spectre de phonons présente une anomalie à des fréquences $h\nu \sim 10^{-2}$ eV
- il n'y a pas de changement significatif dans la première moitié du spectre de phonons en fonction du traitement thermique;
- la densité d'états au niveau de Fermi varie suffisamment pour expliquer l'augmentation de T_c sur la base de l'équation de McMillan si μ^* est relativement élevé.

De plus les mesures de susceptibilité indiquent que

- le terme de renforcement coulombien μ est élevé (0,7)
- la densité d'états varie dans un voisinage de quelques centièmes d'eV autour du niveau de Fermi.

Nous en concluons que les propriétés anormales du V_3Au trouvent leur origine dans l'existence d'une structure fine près du niveau de Fermi qui est sensible à l'histoire thermique de l'échantillon. Cette dépendance ne se fait pas par le biais d'une variation de stoechiométrie (Flukiger 1972).

Notre seconde conclusion est de nature quelque peu pessimiste : ordonner un alliage ne sera payant (au point de vue de T_c) que si, au départ, la valeur de λ est proche de celle de μ^* (Fig. 4.6) autrement dit, si la température de transition est très basse car $\mu^* \sim 0,1$ à $0,2$ pour les alliages non ferromagnétiques. Lorsque celle-ci atteint des valeurs intéressantes, elle plafonne. Si le comportement observé dans le V_3Au est général dans alliages du type Al5, l'espoir d'obtenir par traitement thermique une température de transition supraconductrice très élevée paraît mince.

4.7. Bibliographie

G. Bergmann et D. Rainer, Z. für Phys. 263, 59 (1973)

R.D. Blaugher, R.E. Hein, J.E. Cox et R.M. Waterstrat, J. Low Temp. Phys. 1, 539 (1969)

R.W. Cohen, G.D. Cody, et J.J. Halloran, Phys. Rev. Lett. 19, 840 (1967)

R. Flükiger, thèse, Genève 1972

F.Y. Fradin et D. Zamir, Phys. Rev. B7, 4861 (1973)

E.S.R. Gopal, Specific heats at low temperatures, Heywood, London 1966

R.A. Hein, J.E. Cox, R.D. Blaugher, R.M. Waterstrat et E.C. van Reuth, Proc. International Conference on Superconductivity, Stanford (1969); Solid State Comm. 7, 381 (1969)

J. Labbé, E.C. van Reuth, Phys. Rev. Lett. 24, 1232 (1970)

J.M. Rowell et W.L. McMillan, Phys. Rev. 178, 897 (1969)

P. Spitzli, thèse (Genève 1970)

E. C. van Reuth, R. M. Waterstrat, Acta Cryst. B24, 186 (1968)

Les calculs de largeur de bande à la fin du § 4.4 sont basés sur une communication privée du prof. F. Heiniger.

Annexe Calcul des quantités x_m et y_m du § 4.2.

Nous cherchons le maximum de la fonction

$$\bar{\alpha}(T) \equiv \frac{C_{ph}}{T^3} = \frac{1}{1+D} \left(\frac{C_D}{T^3} + D \frac{C_E}{T^3} \right)$$

Admettons par hypothèse que la variation de C_D/T soit négligeable dans le domaine de température considéré ($T < 0,1 \theta_D$). Il suffit alors de chercher le maximum de la fonction normalisée suivante :

$$y = \frac{C_E}{T^3} \frac{\theta_E^3}{3R} = \frac{C_E x^3}{3R} = \frac{x^5 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^5}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} = \frac{x^5}{(2 \sinh \frac{x}{2})^2}$$

où $x \equiv \theta_E/T$;

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{4} \left(\frac{5x^4}{\sinh^2 \frac{x}{2}} - \frac{x^5 \cosh \frac{x}{2}}{\sinh^3 \frac{x}{2}} \right)$$

En annulant la dérivée, on obtient $x_m = 5 \operatorname{th}(x_m/2)$. Cette équation se résout par itération :

$$x_{m0} = 5$$

$$x_{m1} = 5 \operatorname{th}(x_{m0}/2) = 4,93307\dots$$

$$x_{m2} = 5 \operatorname{th}(x_{m1}/2) = 4,92847\dots$$

$$x_{m3} = 5 \operatorname{th}(x_{m2}/2) = 4,92814\dots, \text{ etc.}$$

Il en résulte que $\theta_E \approx 5 T_m$. L'hypothèse de départ est justifiée si $\theta_E < 0,5 \theta_D$. Notons que $\operatorname{th}^2(x_m/2) = x_m^2/25$; la fonction y prend en x_m la valeur

$$y_m \equiv \frac{C_E x_m^3}{3R} = \frac{x_m^5}{4 \sinh^2 \frac{x_m}{2}} = \frac{x_m^5}{4} \frac{(1 - \operatorname{th}^2 \frac{x_m}{2})}{\operatorname{th}^2 \frac{x_m}{2}} = \frac{x_m^3}{4} (25 - x_m^2) = 21,35 \dots$$

On trouve D en remarquant que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_E}{T^3} = 0 \quad ; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_D}{T^3} \approx \left(\frac{C_D}{T^3} \right)_{T < 0,1 \theta_D}$$

et que

$$\bar{\alpha}(T_m) = \frac{1}{1+D} \left[\left(\frac{C_D}{T^3} \right)_{T=T_m} + D \frac{3 R y_m}{\theta_E^3} \right]$$

Il s'ensuit que

$$\frac{D}{1+D} = \frac{\theta_E^3}{3 R y_m} (\bar{\alpha}(T_m) - \bar{\alpha}(0)) \approx D \quad \text{si } D \ll 1$$

Légendes des figures.

- Fig. 4.1 Mesures de chaleur spécifique. La partie supraconductrice n'est pas représentée. Les cercles indiquent des points calculés avec les paramètres de la table 4.1. V_3Ir et V_3Pt sont des lingots de fusion.
- Fig. 4.2 Pente moyenne de la chaleur spécifique du réseau. L'effet d'une incertitude de 0,5 % sur c et γ est indiqué par les barres verticales.
- Fig. 4.3 Modèles de spectres de phonons.
- Fig. 4.4 Chaleur spécifique de l'échantillon V_3Au "b" après différents traitements thermiques. V_3Au "c" a été trempé à l'argon.
- Fig. 4.5 Relation expérimentale entre le paramètre de couplage électron-phonon λ et la densité d'états de structure de bande au niveau de Fermi $N_{bs}(\epsilon_F)$ tirée de quatre recuits différents du même échantillon de V_3Au .
- Fig. 4.6 Variation de la température de transition supraconductrice T_c en fonction du coefficient de chaleur spécifique γ selon la formule de Mcmillan, en introduisant la relation linéaire entre λ et $N_{sb}(\epsilon_F)$. Les points représentent les quatre recuits différents de l'échantillon V_3Au "b".
- Fig. 4.7 Chaleur spécifique du V_3Au dans deux phases : A2 et A15 ordonné.
- Fig. 4.8 Susceptibilité magnétique du V_3Au en phase A15 dans deux états d'ordre différents.
- Fig. 4.9 Susceptibilité réduite $\chi(T)/\chi(0)$ calculée dans un modèle de bande en escalier en fonction de la température réduite (courbes inférieures) et valeurs mesurées réduites en fonction de la température absolue (courbe supérieure). Noter que dans le cas où $\alpha_s \rightarrow 1$, $\chi(T) \rightarrow 0$ et $\chi(0) \rightarrow 0$.
- Fig. 4.10 Courbes normalisées représentant l'effet d'un taux c d'impuretés sur une chaîne linéaire. $y = f(x)$: modification de la densité d'états pour une énergie donnée; $y_F = f(x_F)$ et $y_F = f(x_{F0})$: réduction de la densité d'états au niveau de Fermi à remplissage constant; x_{F0} est proportionnel à c .
- Fig. 4.11 Température critique d'alliages basés sur le V_3Au où Fe, Co, Ni et Pd sont substitués à Au. Les concentrations $V_{75}Au_{25-x}X_x$ sont nominales.

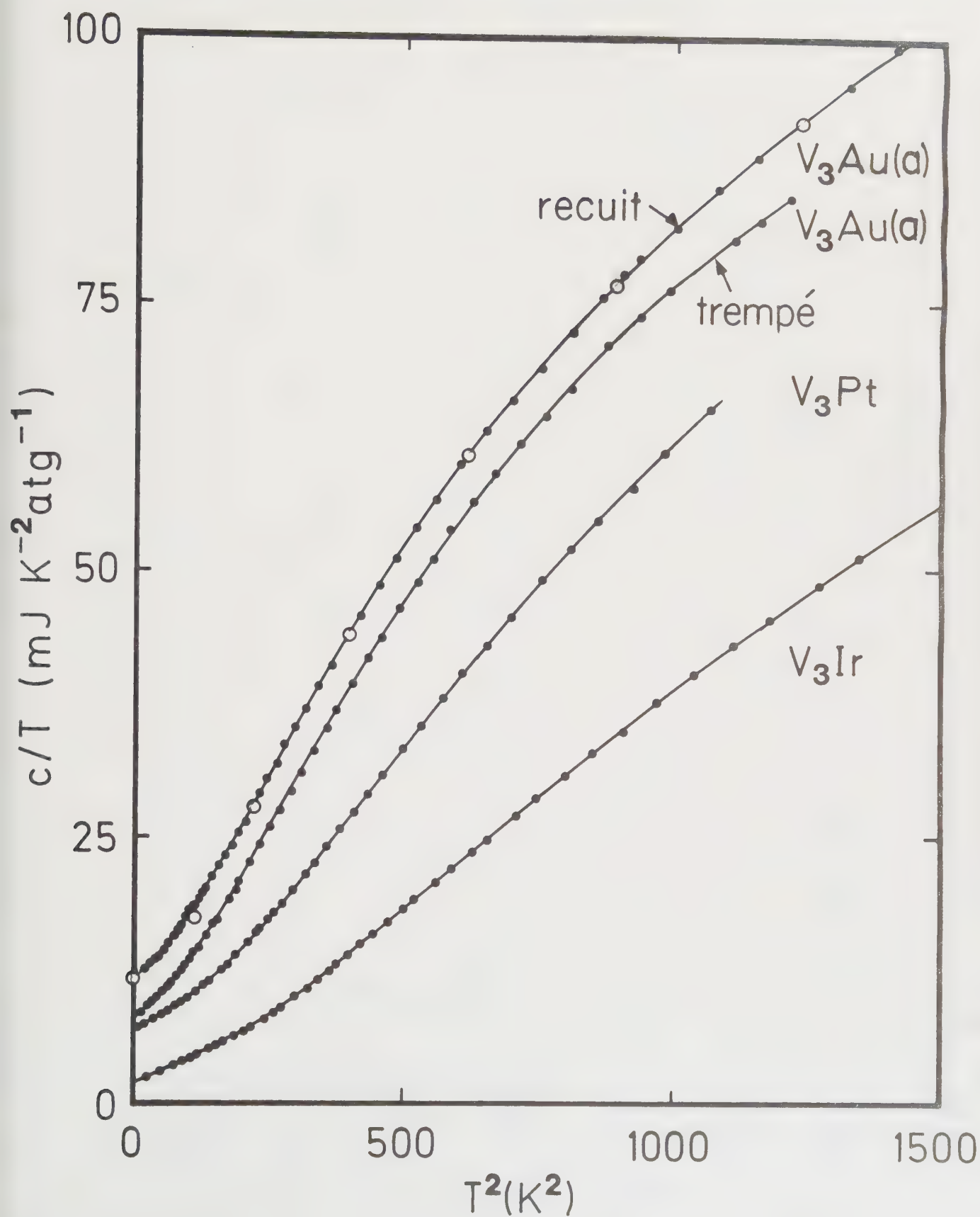


Fig. 4.1

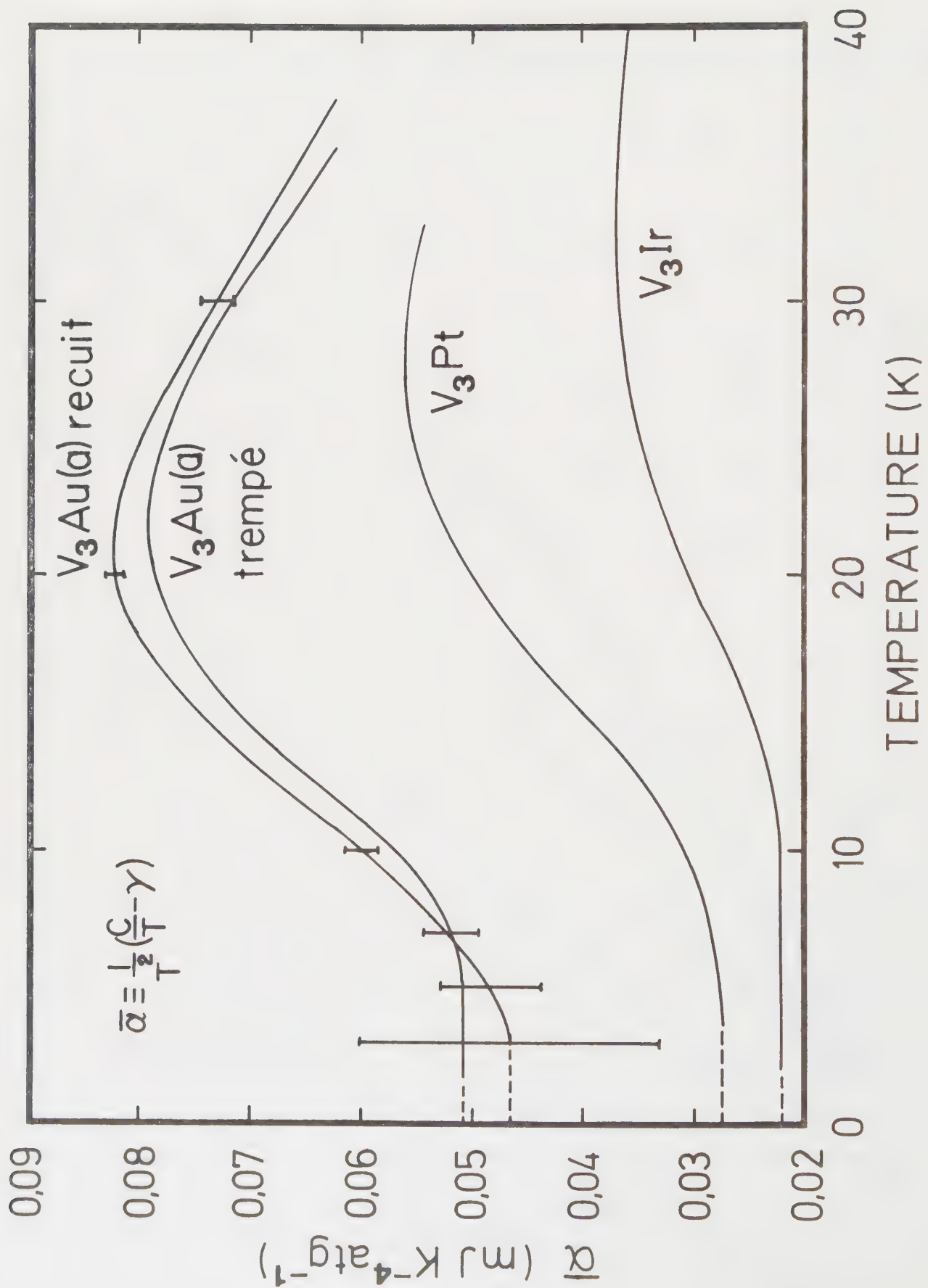


Fig. 4.2

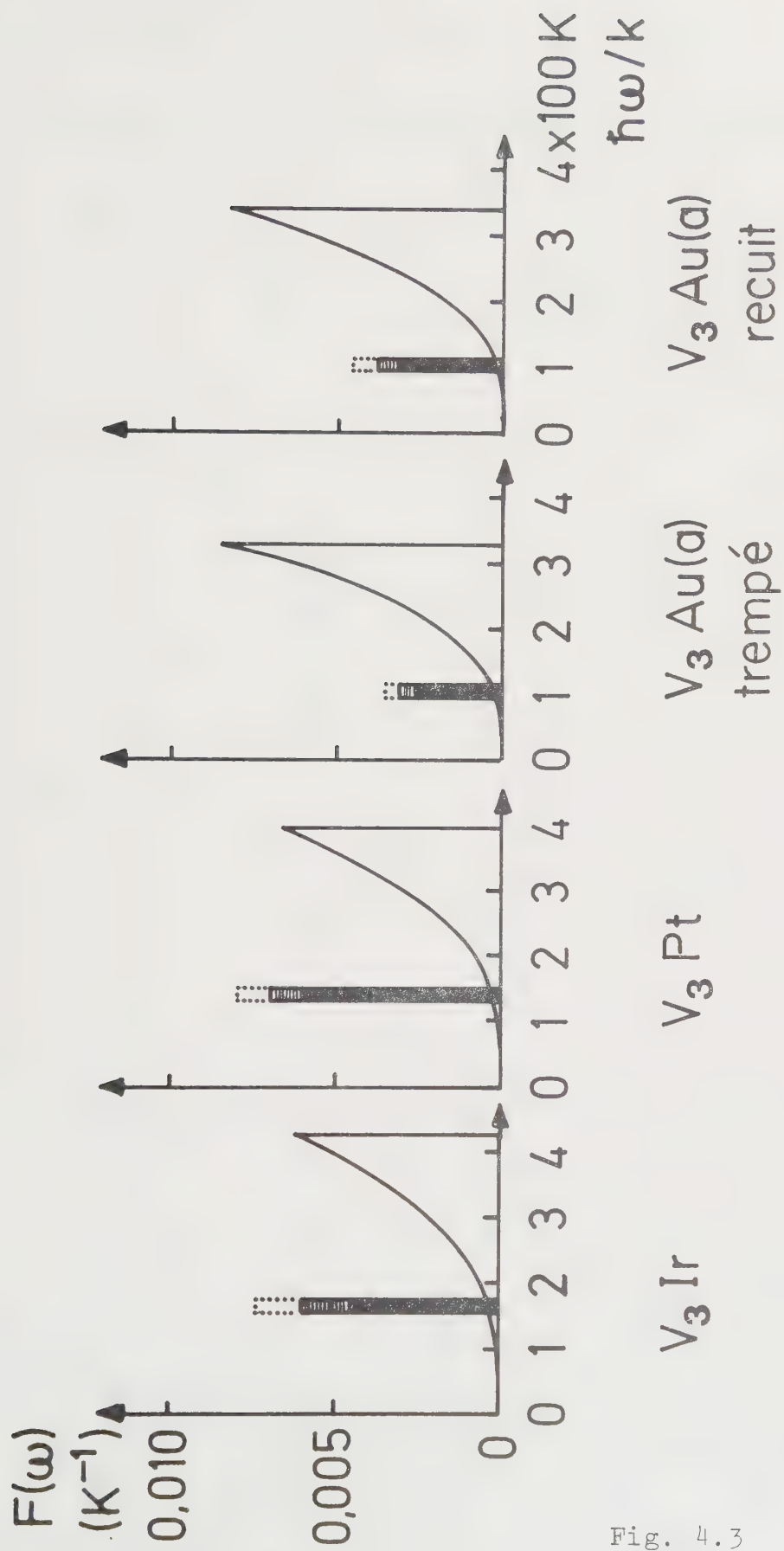


Fig. 4.3

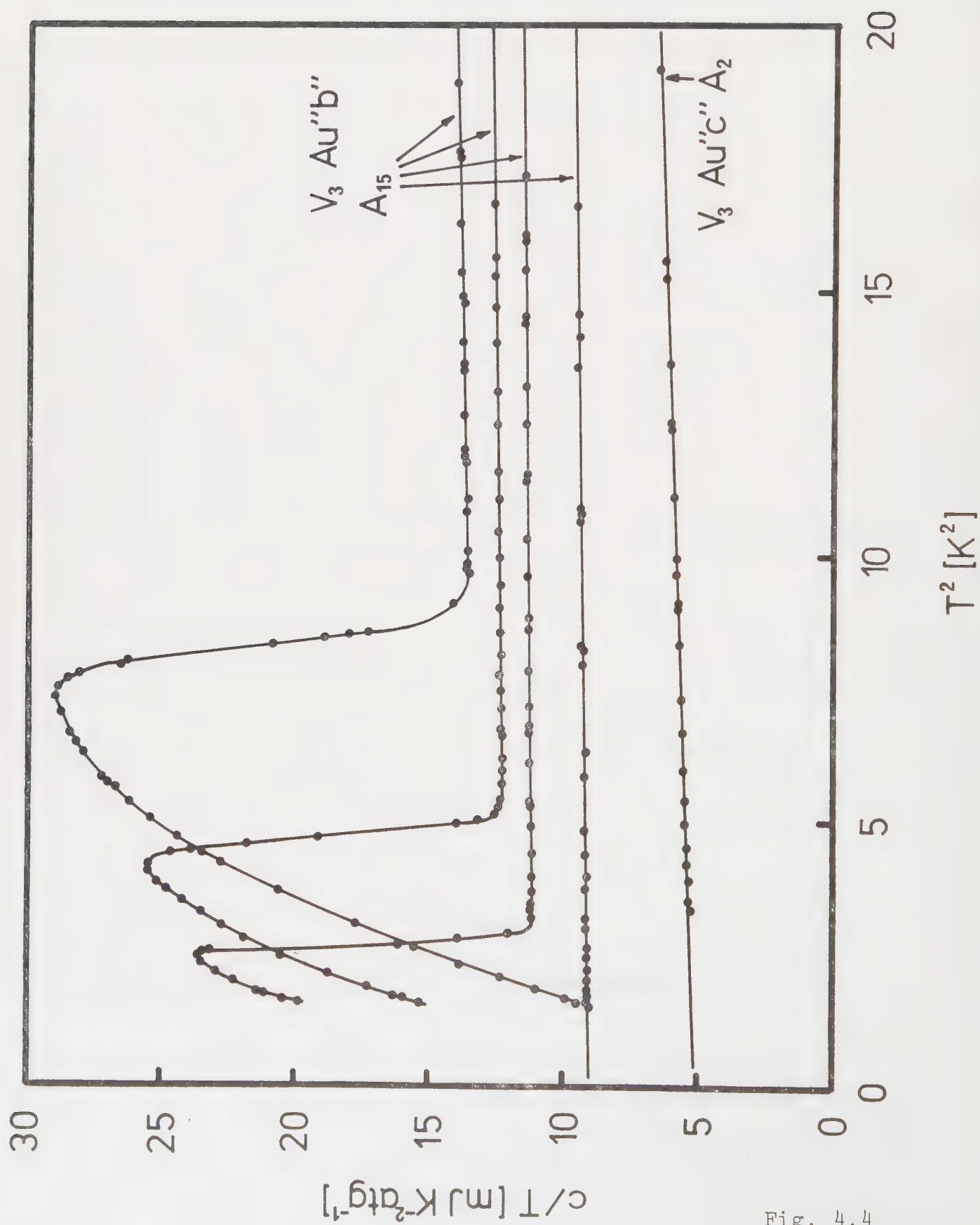


Fig. 4.4

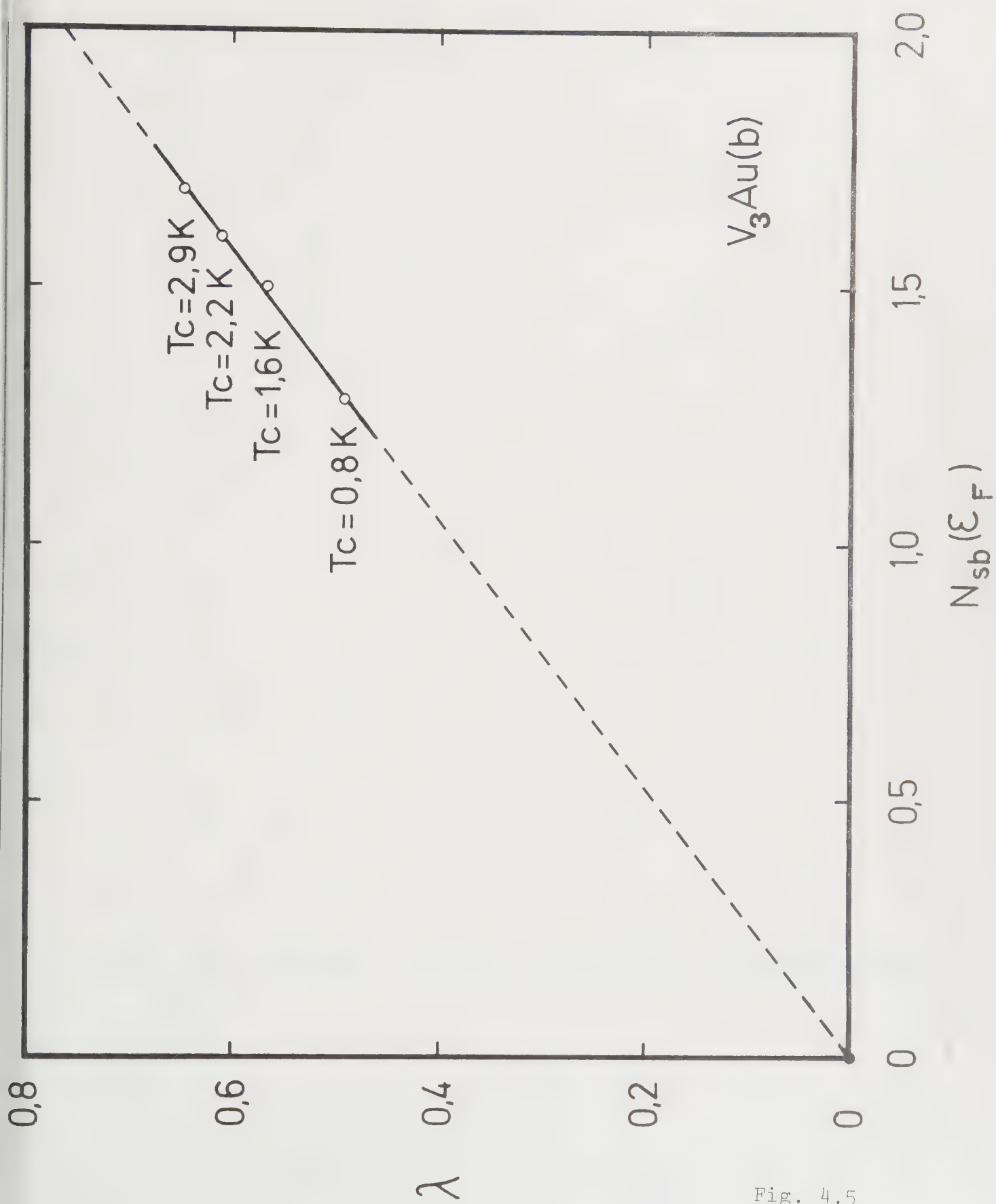


Fig. 4.5

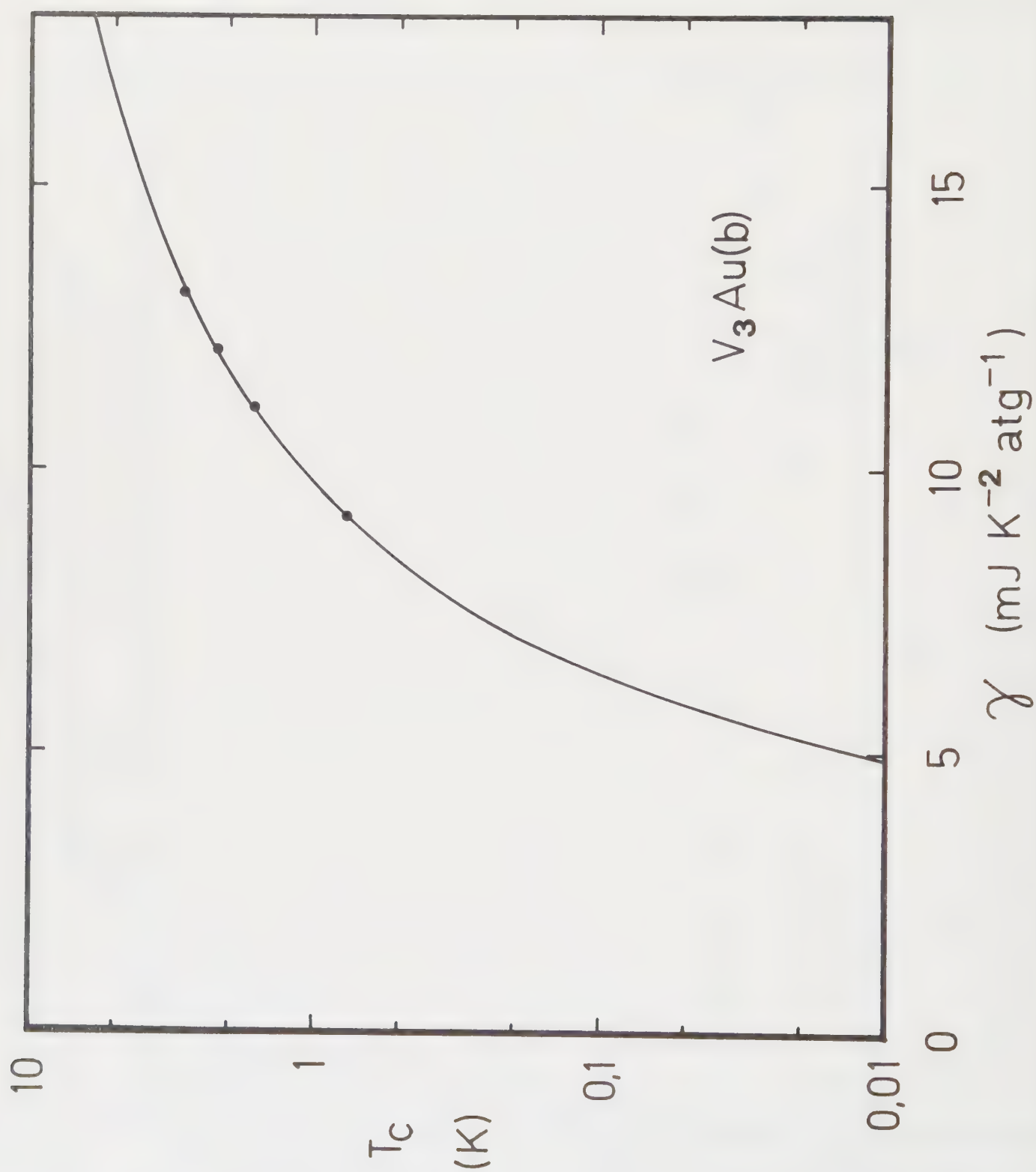


Fig. 4.6

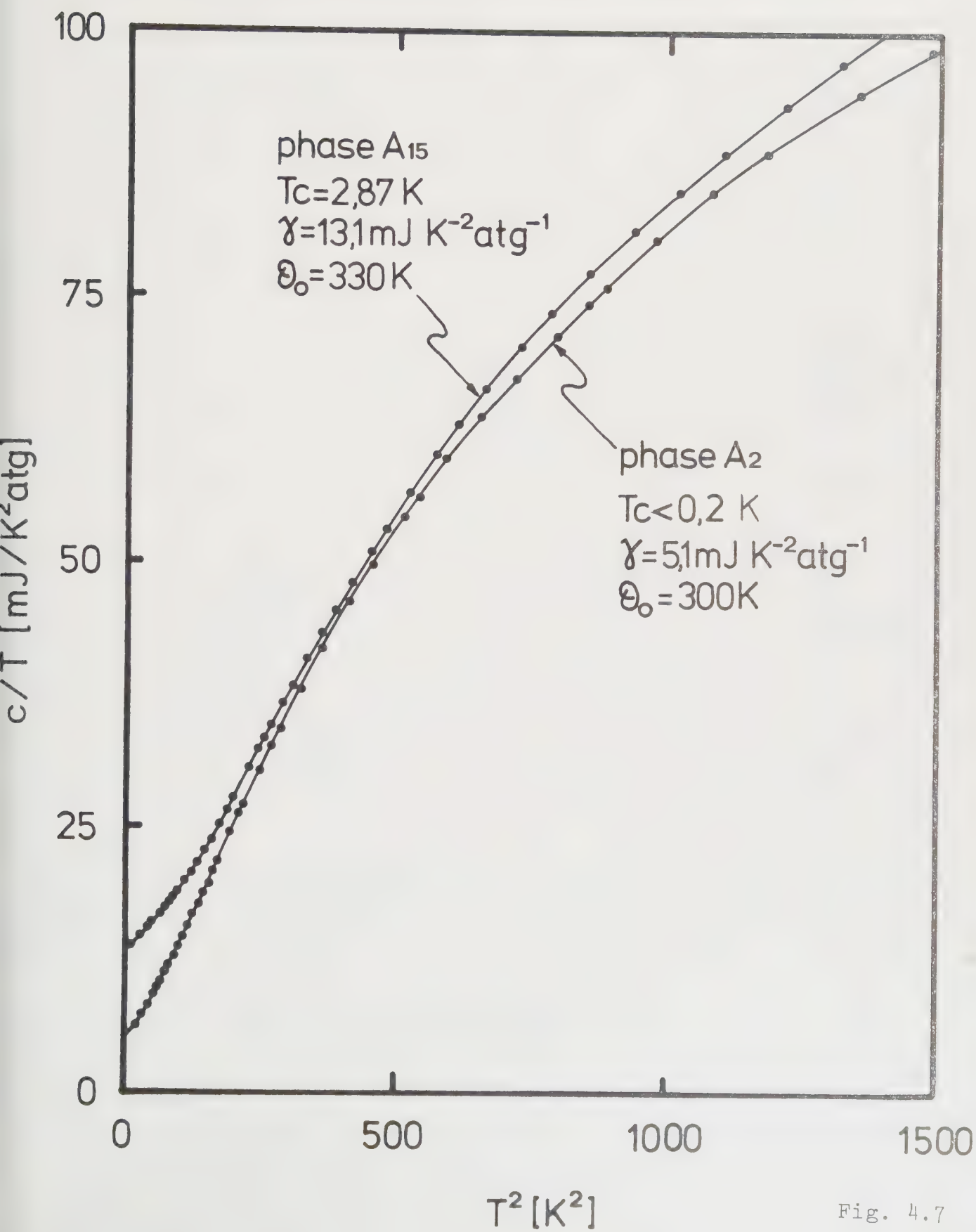


Fig. 4.7

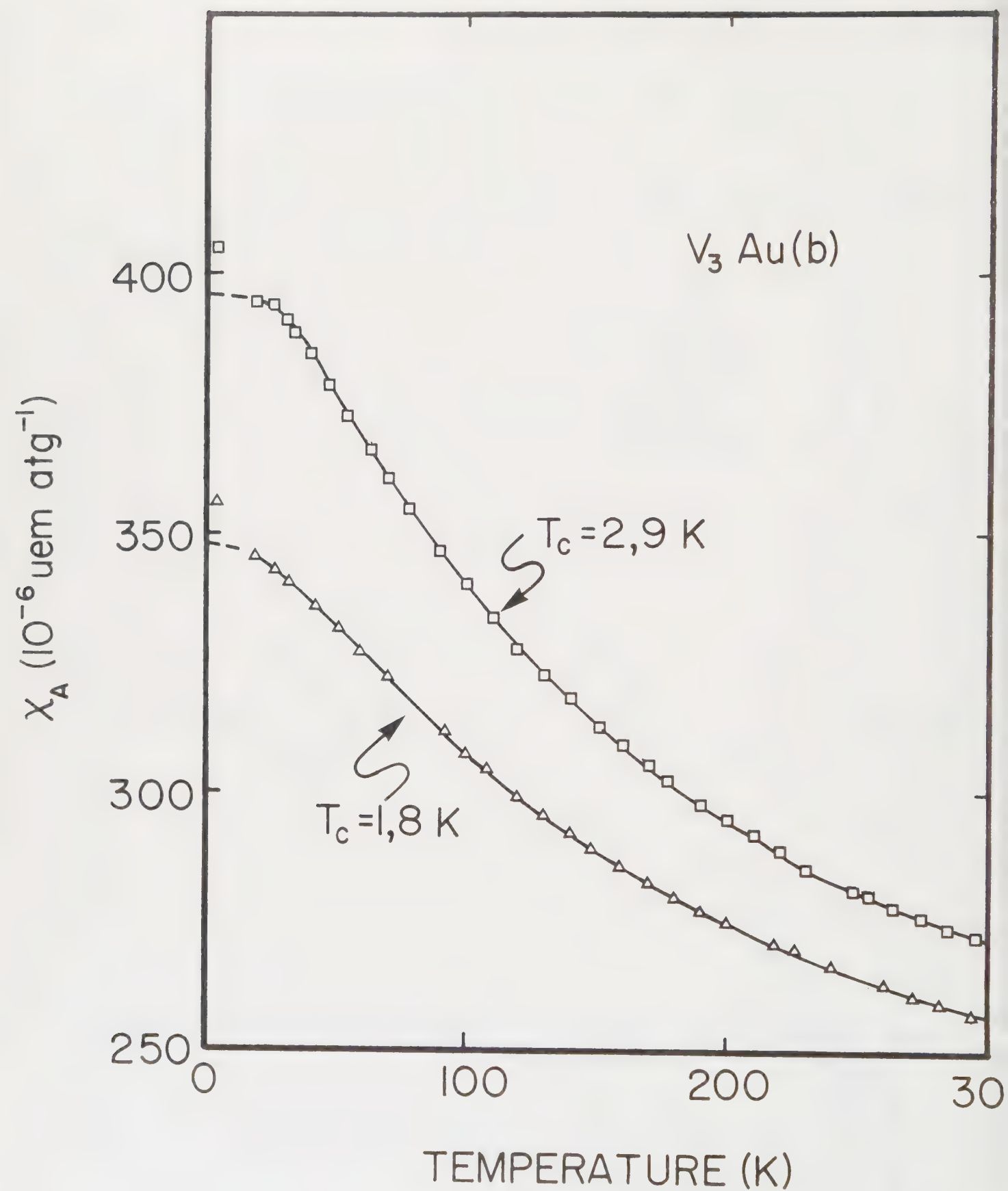


Fig. 4.8

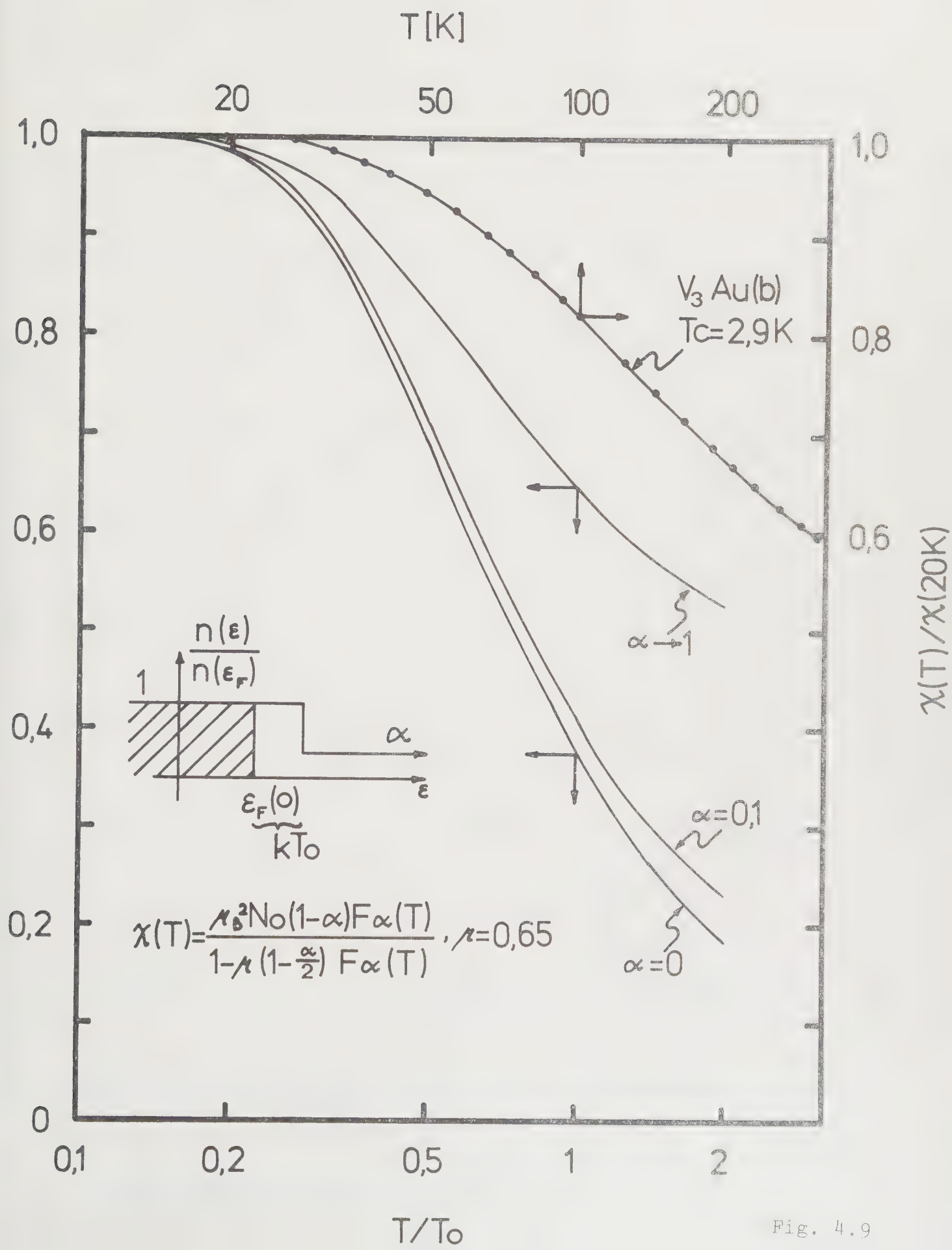


Fig. 4.9

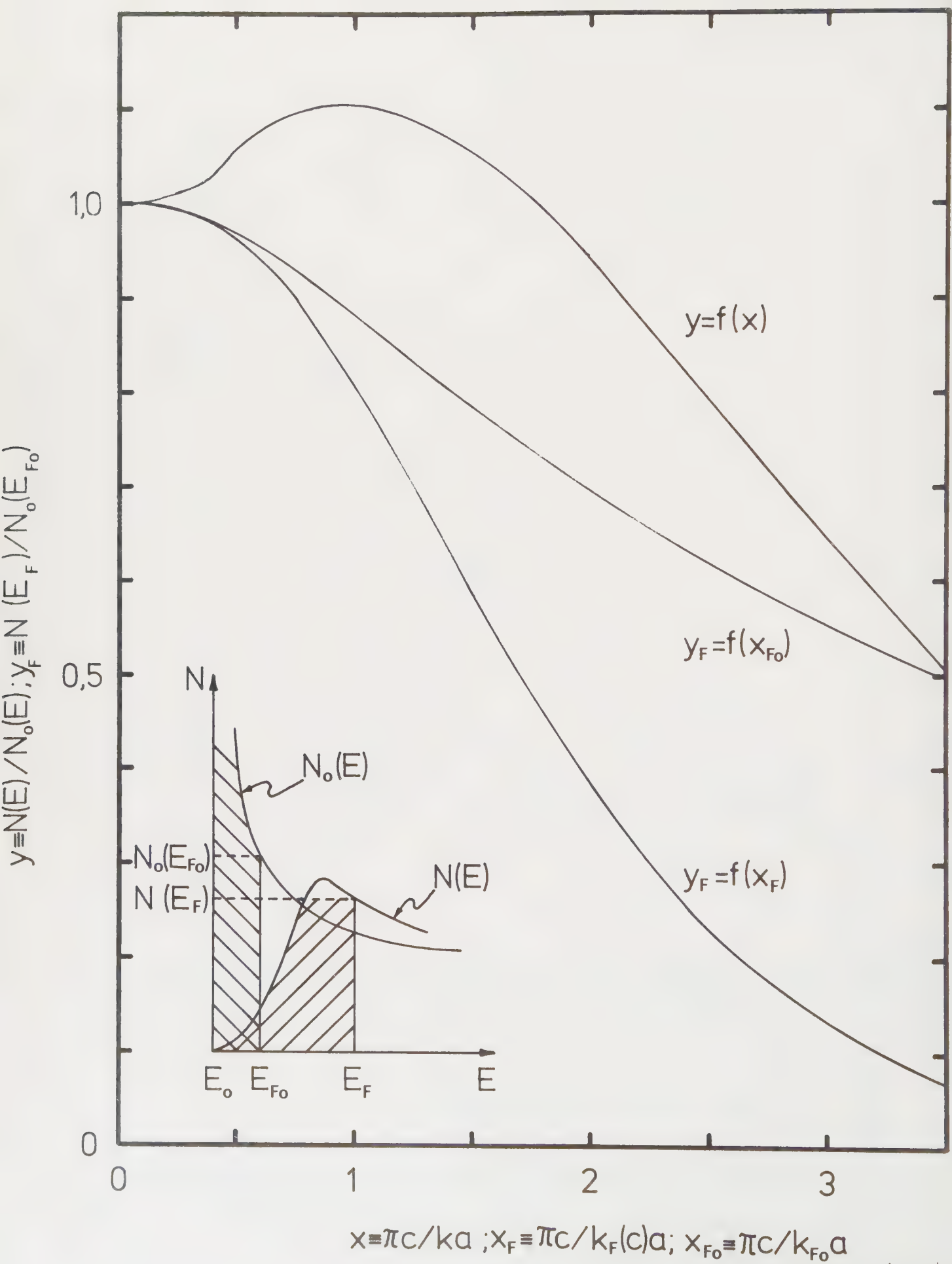


Fig. 4.1

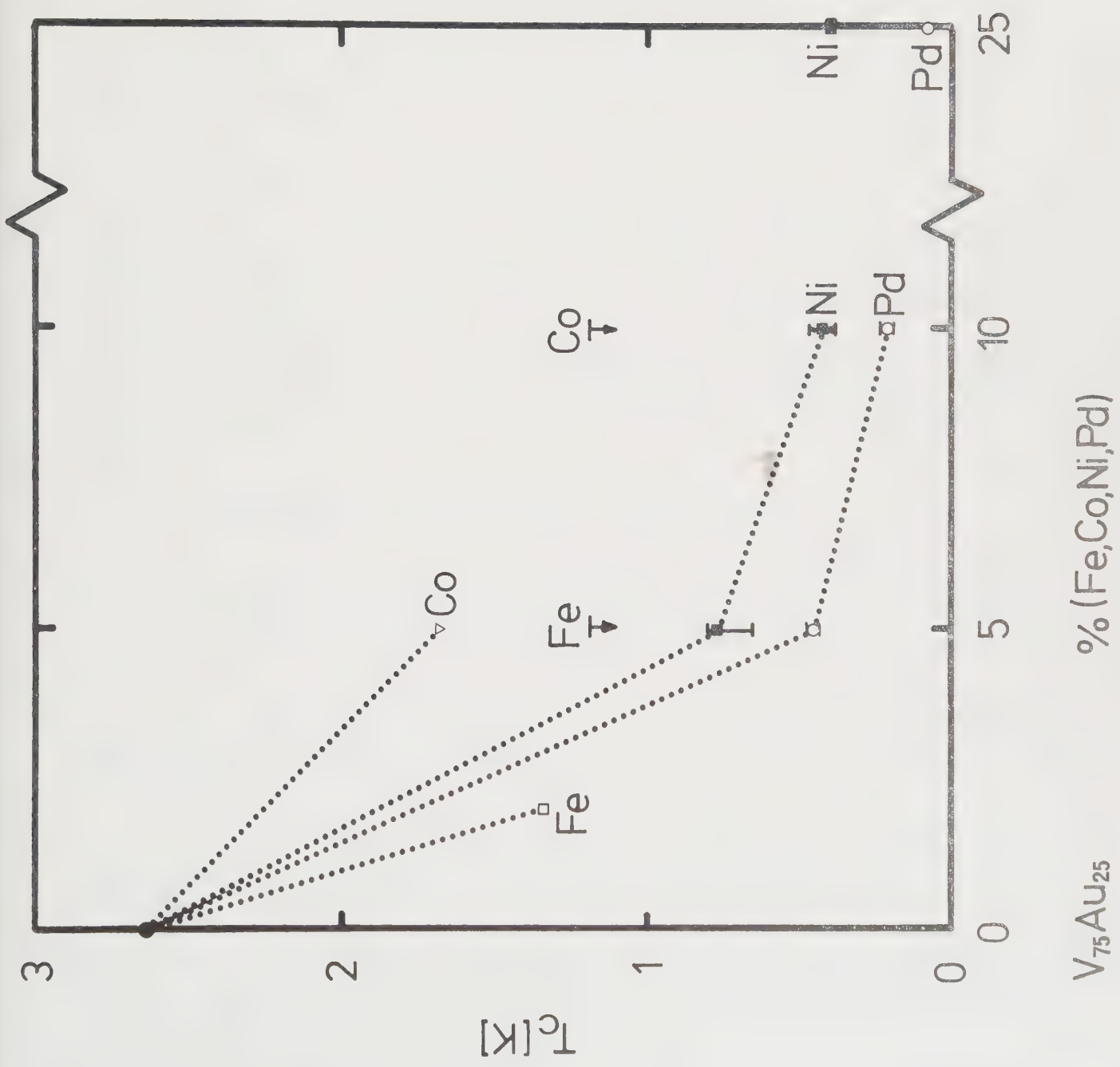


Fig. 4.11

5. La série d'alliages Nb₃Os - Nb₃Ir - Nb₃Pt - Nb₃Au

5.1. Introduction

Dans l'effort visant à cerner expérimentalement les paramètres qui gouvernent la supraconductivité des Al₅, l'effet d'ordre s'avère être un auxiliaire précieux : il permet d'étudier le changement de T_c en fonction d'un nombre très réduit de variables physiques.

Après le "cas" du V₃Au, c'est dans le système Nb₃(Pt-Au) que l'on trouve l'effet d'ordre le plus important. Particularité exceptionnelle dans les Al₅, T_c passe de plus par un maximum dans le champ ternaire Nb-Pt-Au. Les deux autres maxima de ce type connus apparaissent dans les systèmes Nb-Al-Ge * et Ti-Ir-Pt.

5.2. Mesures de chaleur spécifique.

La préparation d'échantillons homogènes proches du Nb₃Pt demande des traitements thermiques adéquats dont l'étude a été achevée récemment. (Flukiger 1972, Khan 1973). Les mesures présentées ici portent sur de nouveaux échantillons homogénéisés uniformément à 1450 °C. Afin de suivre les anomalies du spectre de phonons, les mesures de chaleur spécifique ont été prolongées jusqu'à 30 - 40 K (Fig. 5.1 et 5.2). Les courbes doivent être analysées en détail car la contribution phononique s'écarte fortement du modèle de Debye.

5.3. Analyse de la contribution phononique.

Le calcul de Θ_0 ne présente pas de difficulté lorsque T_c est suffisamment bas pour que $c_{ph} = \alpha T^3$ encore au-dessus de T_c . D'autre part Θ_0 peut être déduit dans certains cas des mesures à basse température lorsque T_c/T est suffisamment élevé (Fig. 5.3).

Nb₇₅Pt₂₅ est un cas intermédiaire ambigu et nous avons dû nous contenter d'évaluer Θ_0 par interpolation entre les alliages voisins Nb₇₅Ir₁₀Pt₁₅ et Nb₇₅Pt₁₅Au₁₀.

L'écart considérable de la chaleur spécifique phononique par rapport au modèle de Debye est illustré par le comportement de $\bar{\alpha}(T)$ (cf. § 4.2) (Fig. 5.4).

Ces déviations peuvent s'exprimer phénoménologiquement par la superposition d'un spectre de Debye et d'un spectre d'Einstein. Les valeurs numériques sont données dans la table 5.1.

* à l'équilibre thermodynamique, où une déviation de stoechiométrie apparaît.

$T_{\text{hom.}} = 1450^{\circ}\text{C}$	$\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$	$\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{10}\text{Pt}_{15}$	$\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{25}$	$\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Au}_{10}$	$\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{7,5}\text{Au}_{17,5}$	$\text{Nb}_{75}\text{Au}_{25}$
T_c [K]	1,55	6,0	8,9	11,6	11,5	10,6
θ_o [K]	378	360	~ 340	316	306	253
$h\nu_D/k$ [K]	354	340	~ 325	304	299	251
$h\nu_E/k$ [K]	158	133	~ 110	96	81	72
D	0,21	0,21	$\sim 0,18$	0,12	0,08	0,03

Table 5.1. Paramètres caractérisant la contribution phononique des alliages homogénéisés à 1450°C .

$$c_{\text{ph}} = (1-D) c_{\text{Debye}} \left(\frac{h\nu_D}{kT} \right) + D c_{\text{Einstein}} \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)$$

Les faits expérimentaux remarquables sont donc la variation extrême de $\theta(T)$ dans les alliages $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{25}$, $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Au}_{10}$ et $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{7,5}\text{Au}_{17,5}$ (60 à 80 K entre $T = 0$ et $T = \theta/10$) et la chute brusque de θ_o à l'approche du Nb_3Au , accompagné d'un retour à la normale de la variation de $\theta(T)$.

5.4. Analyse de la contribution électronique.

Faute de mesure en champ magnétique intense, le coefficient γ a été calculé par une extrapolation polynomiale appropriée à chaque cas et soumise au plus grand nombre de conditions possible (Table 5.2)

Alliage	Extrapolation de C_n ($T < T_c$)	T_c	$\gamma \left[\frac{\text{mJ}}{\text{K}^2 \text{atg}} \right]$
$\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$	$\frac{C_n}{T} = \gamma + \alpha T^2$	1,55	2,05
$\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Ir}_{10}$	isentropique $\frac{C_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4$	6,0	4,05
$\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{25}$	isentropique $\frac{C_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4 + \delta T^6$ θ_o interpolé : 340 ± 20 K imposé	8,9	5,55
$\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Au}_{10}$	isentropique	11,6	7,2
$\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{7,5}\text{Au}_{17,5}$	$\frac{C_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4 + \delta T^6$	11,5	8,5
$\text{Nb}_{75}\text{Au}_{25}$	α imposé = $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_s}{T^3}$	10,6	9,0

isentropique : condition $\int_0^{T_o} \frac{C_n}{T} dT = \int_0^{T_o} \frac{C_s}{T} dT$, $T_o \gtrsim T_c$.

Table 5.2. Méthodes d'extrapolation au-dessous de T_c utilisées pour calculer γ .

La validité de la séparation des contributions a été testée en portant $\ln \frac{C_{es}}{\gamma T_c}$ en fonction de $\frac{T_c}{T}$ (Fig. 5.5)

Les paramètres tirés de ces graphiques donnent l'image cohérente d'un couplage fort (Table 5.3).

$\frac{C_{es}}{T_c \gamma} = A \exp(-B \frac{T_c}{T})$	$A(\pm 2)$	$B(\pm 0,1)$	$\frac{C_s - C_n}{\gamma T_c} \Big _{T_c}$	$\frac{T_c}{\theta_0}$
Nb ₇₅ Pt ₂₅	9	1,5 ₃	2	0,026
Nb ₇₅ Pt ₁₅ Au ₁₀	13	1,8 ₁	2,2	0,037
Nb ₇₅ Pt _{7,5} Au _{17,5}	13	1,8 ₄	2,3	0,038
Nb ₇₅ Au ₂₅	13,5	1,8 ₆	2,3	0,042
Limite BCS	8,5	1,44	1,43	0

Table 5.3 : Paramètres caractérisant la variation de la chaleur spécifique à l'état supraconducteur et saut de chaleur spécifique normalisé. (A cause de la largeur des transitions, C_n et C_s doivent être extrapolés linéairement près de T_c ; les valeurs de $(C_s - C_n)/\gamma T_c$ données sont donc des limites supérieures). T_c/θ_0 est une mesure de couplage.

5.5. Discussion du maximum de T_c .

La variation de γ indique que la densité d'états augmente régulièrement en approchant l'alliage Nb₇₅Au₂₅. Dans le chapitre précédent, nous avons observé que la densité d'états joue un rôle essentiel dans la supraconductivité d'un alliage similaire. Or, dans le cas présent, T_c passe par un maximum entre Nb₇₅Pt₂₅ et Nb₇₅Au₂₅. Ceci appelle quelques commentaires :

- du point de vue de la métallurgie, ce maximum de T_c est lié à un élargissement du domaine de stabilité de la phase Al5 (Flukiger 1972) *
- nous cherchons la grandeur physique microscopique responsable du maximum de T_c ;
- la densité d'états nue $N_{sb}(\xi_F)$ calculées selon McMillan varie parallèlement à γ et ne passe pas par un maximum entre Nb₇₅Pt et Nb₇₅Au.

* Les alliages Nb₇₅Au et Nb₇₅Pt sont marginalement stoechiométriques. Les concentrations indiquées Nb₇₅Au₂₅ et Nb₇₅Pt₂₅ sont nominales.

- la température de Debye $\bar{\Theta}$ mesurée à 25-30 K (plus exactement à $T = \bar{\Theta}/10$) varie également de façon monotone dans la série d'alliages considérée;
- le seul paramètre dont la variation soit anormale est la température de Debye à $T = 0$.

Ces remarques sont illustrées par la Fig. 5.6.

5.6. Influence des paramètres phononiques.

Dans la figure 5.7., nous avons porté Θ_0 ($T=0$) et $\bar{\Theta}$ ($T = \bar{\Theta}/10$) en fonction de γ . Os, Ir, Pt et Au₀ ont des masses voisines et forment avec Nb une phase Al₅ de volume pratiquement constant. Θ ne peut donc varier significativement dans la série (anharmonicité pathologique mise à part) que par l'intermédiaire de l'écrantage du potentiel du réseau par les électrons. Qualitativement, la présence des électrons de conduction se traduit par une réduction des fréquences de phonons. L'extrapolation à $\gamma = 0$ donne donc la température de Debye du réseau nu (isolant) : $\Theta_0 \sim 390$ K; pour chaque alliage, $\bar{\Theta}$ décroît en fonction de la température (dispersion normale) et atteint $\bar{\Theta} \sim 330$ K à $T = \bar{\Theta}/10$ *. En présence des électrons d, Θ_0 et $\bar{\Theta}$ sont abaissés parallèlement sauf dans l'alliage Nb₇₅Au₂₅, et c'est là que se situe l'anomalie. Plusieurs interprétations sont possibles :

- 1) Disparition dans Nb₇₅Au₂₅ des modes à basse fréquence que l'on trouve dans les autres alliages de cette série. Dans cet esprit, la chaleur spécifique du réseau a été analysée comme résultant d'une contribution principale du type Debye et d'une contribution secondaire du type Einstein (Table 5.1). Si le pic Einstein du spectre de phonons est à associer avec les vibrations transversales du réseau, son effacement progressif à l'approche du Nb₃Au est peu plausible.
- 2) Contribution supplémentaire de phonons (ou de plasmons ? Rothwarf 1970) apparaissant entre Nb₇₅Pt₇₅Au_{17,5} et Nb₇₅Au₂₅ et masquant la variation "normale" (au sens de Blackman) de $\bar{\Theta}$. Cette contribution peut être mise en évidence en calculant la différence de chaleur spécifique entre Nb₇₅Pt₇₅Au_{17,5} et Nb₇₅Au₂₅ (Fig. 5.8).

Pour $T \rightarrow 0$, la pente $\Delta\alpha$ de ce graphique est non nulle, ce qui conduit à décrire cet excès de chaleur spécifique par un spectre du type Debye (et non Einstein) caractérisé par $\Theta_1 = 50$ K et contenant 0,3 % des états, le reste étant dû à un terme électronique $\Delta\gamma \approx 0,45$ mJ/K²atg. Notons à ce sujet l'extrême sensibilité de la chaleur spécifique à des détails à basse énergie du spectre de phonons.

- 3) Décroissance des constantes élastiques à basse température dans Nb₃Au (cf. V₃Si, Nb₃Sn). C'est l'interprétation la plus plausible, mais elle demande à être étayée par des mesures de vitesse du son.

* Par un raisonnement analogue, on obtient $\Theta_0 \sim 450$ K et $\bar{\Theta} \sim 390$ K pour le réseau nu dans la série V₃Au-V₃Pt-V₃Ir- "V₃Os" (hypothétique). Pur effet de masse puisque $\bar{M} \bar{\Theta}^2$ est identique dans les deux séries.

Cette modification dans la chaleur spécifique du réseau marque le passage des Al5 "atypiques" $\text{Nb}_3\text{X}^\text{T}$ et $\text{V}_3\text{X}^\text{T}$ (X^T = élément de transition) aux Al5 "typiques" supraconducteurs à haute température et à densité d'états élevée tels que Nb_3Sn et V_3Si .

Il est tentant de considérer la diminution de T_c entre $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{75}\text{Au}_{175}$ et $\text{Nb}_{75}\text{Au}_{25}$ comme une conséquence directe du changement dans le spectre de phonons; un calcul d'ordre de grandeur montre que ce n'est pas le cas. Ajouter des modes à basse fréquence ou réduire la température de Debye abaisse bien le facteur préexponentiel dans la formule de McMillan $T_c \sim \langle \omega \rangle \exp f(\lambda, \mu)$, mais cette diminution est plus que compensée par l'augmentation de $\lambda \div \langle \omega \rangle^{-1}$ qui en résulte. L'anomalie phononique n'est donc qu'un indice, mais pas la cause directe du maximum de T_c .

5.7. Influence des paramètres électroniques

Il a déjà été remarqué que T_c et γ (ou T_c et $N_{\text{sb}}(\epsilon_F)$) varient en sens contraire en approchant l'alliage $\text{Nb}_{75}\text{Au}_{25}$. Quels peuvent être les mécanismes qui réduisent T_c lorsque la densité d'états augmente ?

Dans le modèle de Labbé et Friedel (Barisic 1971) une augmentation de $n(\epsilon_F)$ équivaut à une diminution du remplissage Q d'une sous-bande. T_c augmente avec $n(\epsilon_F)$ jusqu'à ce que Q atteigne une valeur critique, après quoi la limitation en énergie due à la forme particulière de la bande entre en jeu et réduit T_c . A la limite, lorsque le niveau de Fermi tombe sur la singularité de $N(\epsilon)$, T_c s'annule.

A l'actif d'une telle interprétation il y a donc un mécanisme qui explique pourquoi la corrélation entre T_c et γ peut s'inverser. Les conditions que devrait remplir la série des $\text{Nb}_3\text{X}^\text{T}$ pour faire appel à cette explication sont cependant problématiques. Une première difficulté vient de ce que $N(\epsilon_F)$ n'est pas une simple fonction de Q dans une bande rigide. Dans le système parallèle $\text{V}_3\text{X}^\text{T}$, Nemnonov et al. (1971) ont montré que la forme de la bande varie continuellement, ce qui devrait être le cas par analogie dans les $\text{Nb}_3\text{X}^\text{T}$. Ceci complique l'effet sans en exclure les conséquences qualitatives. Ce qui est plus grave, c'est que les conditions particulières en-deçà du maximum de T_c en fonction de Q impliqueraient un saut de chaleur spécifique $(\frac{C_s - C_n}{C_n})_{T_c}$ de 3 à 4 et une température de Fermi de l'ordre de T_c . La susceptibilité varierait fortement en fonction de T , même à très basse température. Or, l'expérience montre qu'elle est constante de T_c à 60 K dans Nb_3Au , la diminution à 300 K n'étant que de 13 % (Bernasson 1970).

Pourtant, si le modèle de Labbé et Friedel ne peut être appliqué ici dans toute sa pureté, il est une idéalisation vers laquelle on tend dans les alliages Nb_3X en substituant des éléments polyvalents X^B (Sn, Al) aux métaux de transitions X^T (Os, Ir, Pt).

Le recouvrement entre les chaînes diminue, la densité d'états augmente, la variation de χ avec T s'accroît (Fig. 5.9).

On peut résumer ces indications en disant que le caractère unidimensionnel s'accroît. Il s'ensuit que l'espace de phase dans lequel s'opère le couplage électron-phonon diminue. Ceci est illustré dans la figure 5.9 par la variation de la grandeur $\lambda M \Theta_0^2$, qui est une mesure de $N_0 \langle J^2 \rangle$ (entachée cependant par la différence systématique entre Θ_0^2 et $\langle \omega^2 \rangle$). Ce terme électronique $N_0 \langle J^2 \rangle$, qui suit plus ou moins la variation de N_0 dans les Al5 "atypiques", diminue assez brusquement lorsque les chaînes de Nb s'espacent, c'est-à-dire se découplent.

La réponse à la question de l'origine du maximum de T_c est donc assez complexe. Il y a plus qu'une simple déviation de stoechiométrie qui ne romprait pas la corrélation entre T_c et γ ; le raisonnement ci-dessus en fait remonter l'origine à l'établissement du caractère linéaire défavorable à la supraconductivité par l'intermédiaire des éléments de matrice $\langle J^2 \rangle$.

Généralisons cette discussion à la température critique de tous les alliages Al5 Nb₃X quasi-stoechiométriques. Ceux-ci peuvent se classer en :

- 1° alliages à caractère normal (tridimensionnel) s'apparentant aux métaux de transition: chaînes couplées, bande d large, $\chi(T)$ constante, bonne corrélation entre γ et T_c (Nb₃Ir, Nb₃Rh, etc.)
- 2° alliages à caractère linéaire : chaînes découplées, densité d'états élevée, température de Fermi faible, $\chi(T)$ variant fortement, couplage $\langle J^2 \rangle$ affaibli, peu ou pas de corrélation entre γ et T_c (Nb₃Sn, Nb₃Au ?)
- 3° alliages critiques. La transition du type 1) au type 2) paraît se faire - dans les Nb₃X - pour une séparation inter-chaînes* de 0,25 Å. Nb₃Al et Nb₃(Pt-Au) sont de tels cas intermédiaires. Le caractère linéaire n'est pas encore assez accusé pour faire décroître le terme $N_0 \langle J^2 \rangle$, ce qui conduit à des températures critiques d'autant plus élevées que le terme phononique $M \langle \omega^2 \rangle$ est plus petit. Le T_c élevé du Nb₃Al paraît ici essentiellement lié à sa faible masse atomique moyenne. Les alliages les plus intéressants pour optimiser T_c sont les plus légers de cette classe (Nb₃Ga, Nb₃Ge; "Nb₃Si" hypothétique ferait plutôt partie de la classe 1 en raison des petites dimensions du Si et du recouvrement des chaînes de Nb qui en résulterait).

5.8. Effet d'ordre

Nb₇₅Pt₂₅, Nb₇₅Pt₁₅Au₁₀ et Nb₇₅Pt_{7,5}Au_{17,5} ont été recuits afin d'optimiser leurs températures critiques : la diffusion, très lente dans Nb₃₅Pt₂₅ (ce qui élargit la transition supraconductrice), augmente avec l'adjonction d'or, et le Nb₃₅Au₂₅ lui-même ne peut être

*

$d_{Nb-Nb} = 2 r_{Nb}$. Il y a contact lorsque cette distance s'annule.

ordonné sans qu'apparaisse un phénomène de ségrégation lié à la forme du diagramme de phases (Flukiger 1972)

Comme dans le cas du V_3Au (chap. 4), nous avons analysé l'augmentation de chaleur spécifique due à l'ordre afin de relier la variation de T_c à un changement de densité d'états électronique ou phononique. La valeur élevée de T_c "cache" malheureusement une partie des mesures et nous raisonnons en partie sur des extrapolations. Ici encore, nous déduisons θ_0 de l'asymptote de la chaleur spécifique à l'état supraconducteur pour $T \rightarrow 0$ (Fig. 5.10) et γ est déterminé par une extrapolation polynomiale $\frac{C}{T}$ à 4 termes dont l'intégrale (entropie) est imposée.

Ces extrapolations ont été testées en vérifiant la linéarité de $\ln \frac{C_{es}}{\gamma T_c} = f(\frac{T_c}{T})$. Les valeurs caractérisant ces échantillons sont données dans la table 5.4.

Alliage	T_{recuit}	$\gamma [\frac{mJ}{K^2 atg}] (\frac{\Delta\gamma}{\gamma})$	$\theta_0 (\Delta\theta_0) [K]$	$T_c [K] (\frac{\Delta T_c}{T_c})$
$Nb_{75}Pt_{25}$	800 °C {	5,9 (+7%)	~340	10,6 (+19%)
$Nb_{75}Pt_{15}Au_{10}$		7,95(+11%)	321 (+5)	12,9 (+22%)
$Nb_{75}Pt_{7,5}Au_{17,5}$		10,7 (+26%)	290 (-15)	12,9 (+22%)

$\frac{C_{es}}{T_c} = Ae^{-BT_c/T}$	A	B	$\frac{C_s - C_n}{\gamma T_c} \Big _{T_c}$
$Nb_{75}Pt_{15}Au_{10}$	16,5	1,9	$\lesssim 2,5$
$Nb_{75}Pt_{7,5}Au_{17,5}$	15	1,85	2,3

$\frac{\Delta\gamma}{\gamma}, \frac{\Delta T_c}{T_c}$: variation en % par rapport aux échantillons non recuits.

Table 5.4. Paramètres caractérisant la chaleur spécifique de quelques alliages ordonnés par un traitement thermique.

Notons d'emblée que les écarts observés entre les échantillons homogénéisés puis recuits ($\Delta\gamma, \Delta T_c$, etc.) ne sont pas les effets d'ordre maximaux. Il est en effet possible de produire des échantillons plus désordonnés.

Les différences de θ_0 ne sont pas représentatives des changements dans le spectre de phonons; ceci est visible dans la fig. 5.11 où nous avons porté l'accroissement de chaleur spécifique dû à l'ordre $\Delta\frac{C}{T}$ en fonction du carré de la température.

Remarquons que ces différences sont faibles ($< 5\%$ de $\frac{C}{T}$) et donc entachées d'une incertitude assez grande ($\pm 1\%$ de $\frac{C}{T}$). La fig. 5.12 indique que θ ne varie pas globalement (ce qui se traduirait par une pente constante de $\frac{\Delta C}{T} = f(T^2)$), au moins dans les cas où la phase Al5 est métallurgiquement stable. Les basses fré-

quences du spectre sont partiellement affectées, mais un calcul d'ordre de grandeur montre que leur influence sur T_c est négligeable.

Il est en tous cas clair que dans les trois cas γ a varié, dans le même sens que T_c , et que l'augmentation de γ en fonction de l'ordre perd son efficacité sur T_c à proximité du Nb_3Au (cf. table 5.4). De plus, c'est là que l'effet du traitement thermique sur γ est le plus marqué. Ces deux faits sont compatibles avec un caractère linéaire accentué. Si l'on arrivait à éviter l'effet de ségrégation en cherchant à ordonner le Nb_3Au , la densité d'états atteindrait probablement une valeur comparable à celle du Nb_3Sn .

L'effet du recuit, apprécié par $\frac{\Delta T_c}{T_c}$, peut paraître faible. Flukiger (1972) mentionne une augmentation maximum de 44 % dans Nb_3Pt (7,3 à 10,5 K) et de 37 % dans Nb_3Au (8,4 à 11,5 K). Pour mémoire, l'augmentation relative de T_c dépasse 360 % dans le V_3Au .

Comme suggéré au chapitre 4, montrons que cette limitation de l'effet résulte d'un terme d'interaction coulombienne écrantée μ^* réduit. Pour cela, nous reprenons les résultats obtenus avec un échantillon métallurgiquement différent de ceux qui ont été analysés jusqu'ici mais dont la chaleur spécifique et la susceptibilité magnétique ont été mesurées dans l'état trempé et dans l'état recuit. (Bernasson 1970, Spitzli 1970). (Table 5.5). En procédant de la même façon que dans le chapitre 4, nous trouvons $\mu^* \sim 0,13$, valeur comparable à celle du Nb pur et comme prévu inférieure à celle trouvée dans V_3Au .

alliage	Nb ₇₅ Pt _{7,5} Au _{17,5}	Nb ₇₅ Pt _{7,5} Au _{17,5}
traitement thermique	lingot de fusion non homogénéisé	recuit à 750 °C 1 semaine
T_c [K]	9,0	12,7
γ [$\frac{mJ}{K^2 atg}$]	5,80	8,54
χ° [$10^{-6} \frac{uem}{atg}$]	126	154
$\Delta \gamma$ [$\frac{mJ}{K^2 atg}$]		2,74
$\Delta \chi$ [$10^{-6} \frac{uem}{atg}$]		28
$\lambda_{McMillan}(T_c, \theta_0)$	0,79	0,92
μ		0,3
$\mu^* (\ln \frac{\epsilon_B}{k\theta} \sim 4)$		$\sim 0,13$

Légende page suivante.

Table 5.5. Variation de γ et $\chi^0(T \approx 0)$ due au recuit dans un alliage de $\text{Nb}_{75}(\text{Pt}_{7.5}\text{Au}_{17.5})$; paramètre de couplage électron-phonon et estimation des paramètres d'interaction de Coulomb μ et μ^* qui en découlent (cf. § 4.4).

5.9. Conclusion

L'étude expérimentale des propriétés des alliages $\text{Nb}_3(\text{Os-Ir-Pt-Au})$ près du maximum de T_c évoque schématiquement la transition entre deux types de supraconducteurs. Tandis que Nb_3Os , Nb_3Ir et Nb_3Pt s'apparentent plutôt aux métaux de transition, Nb_3Au appartient déjà aux A15 à densité d'états élevée et bande étroite, ce qui se traduit par une réduction de l'efficacité du couplage électron-phonon.

Le passage d'un type d'alliages à l'autre s'accompagne de changements remarquables dans la variation de $\Theta(T)$. Les détails du spectre de phonons accessibles à la mesure de chaleur spécifique ne paraissent pas influencer T_c de façon décisive.

Comme dans le cas du V_3Au , l'effet d'ordre paraît lié essentiellement à la variation de la densité d'états électroniques. La comparaison du $\text{Nb}_3(\text{Pt-Au})$ et du V_3Au montre qu'à un terme de répulsion coulombienne plus faible correspond une augmentation relative de T_c également plus faible.

La chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur des alliages dont la température de transition est maximum dans cette série présente toutes les caractéristiques du couplage fort (discontinuité normalisée de grande amplitude, décroissance exponentielle au-dessous de T_c rapide). Seul Nb_3Sn possède ces caractéristiques à un degré plus élevé.

5.10. Bibliographie

- S. Barisic, thèse (Paris 1971)
 M. Bernasson, P. Descouts, R. Flukiger, A. Treyvaud, Solid State Comm. 8, 837 (1960)
 R. Flukiger, thèse (Genève 1972)
 H.R. Khan, E. Röschel, Ch.J. Raub, Z. für Phys. 262, 279 (1973)
 S.A. Nemnonov, E.Z. Kurmaev, B.Kh. Ishmukhametov, V.P. Belash, Phys. Stat. Sol. b46, 77 (1971)
 A. Rothwarf, Phys. Rev. B2, 3560 (1970)
 P. Spitzli, thèse (Genève 1970)

Légendes des figures.

- Fig. 5.1 Chaleur spécifique entre 1,5 et 18 K des alliages $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$, $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{10}\text{Pt}_{15}$, $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{25}$, $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Au}_{10}$, $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{7,5}\text{Au}_{17,5}$ et $\text{Nb}_{75}\text{Au}_{25}$ homogénéisés à 1450 °C.
- Fig. 5.2 Chaleur spécifique des mêmes alliages entre T_c et 35 K.
- Fig. 5.3 Chaleur spécifique au-dessous de 2,5 K de $\text{Nb}_{75}\text{Au}_{25}$, $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Au}_{10}$ et $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{7,5}\text{Au}_{17,5}$. L'asymptote linéaire pour $T \rightarrow 0$ indique que la contribution des électrons supraconducteurs devient négligeable.
- Fig. 5.4 Pente moyenne de la chaleur spécifique du réseau.
- Fig. 5.5 Logarithme de la chaleur spécifique électronique en fonction de l'inverse de la température. Les points du $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{25}$ s'alignent si l'on soustrait une contribution normale parasite $c' = \gamma_{00}T$ avec $\gamma_{00} = 0,03 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$.
- Fig. 5.6 Evolution de T_c , γ , $\theta_0 \equiv \theta(T=0)$ et $\bar{\theta} \equiv \theta(T = \frac{\theta}{10})$ dans la série $\text{Nb}_3\text{X}^{\text{T}}$.
- Fig. 5.7 Variation de θ_0 et de $\bar{\theta}$ en fonction de γ dans la série $\text{Nb}_3\text{X}^{\text{T}}$ (paramètre : X^{T}). Pour comparaison, les points relatifs au Nb_3Sn (θ_0 et $\bar{\theta}$ ramenés à une masse atomique moyenne de 118 g/atg) ont été ajoutés.
- Fig. 5.8 Différence de chaleur spécifique entre $\text{Nb}_{75}\text{Au}_{25}$ et $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{7,5}\text{Au}_{17,5}$. La courbe pleine correspond à $\Delta \frac{c}{T} = \Delta \gamma + D c_{\text{Debye}} \left(\frac{\theta_1}{T} \right)$ avec les valeurs indiquées dans le texte.
- Fig. 5.9 Séparation des chaînes orthogonales de Nb $d_{\text{Nb-Nb}'} - 2r_{\text{Nb}} = \frac{\sqrt{6}}{4} a - 2,92 \text{ \AA}$, coefficient de chaleur spécifique électronique γ et paramètre "atomique" $\lambda M \theta_0^2$ (unités arbitraires) pour différents alliages Nb_3X .
- Fig. 5.10 Chaleur spécifique de $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{25}$, $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Au}_{10}$ et a,b,c $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{7,5}\text{Au}_{17,5}$ après recuit. En tirets : avant recuit.
- Fig. 5.11 Accroissement de chaleur spécifique résultant d'un recuit dans $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{25}$, $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{15}\text{Au}_{10}$ et $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{7,5}\text{Au}_{17,5}$.

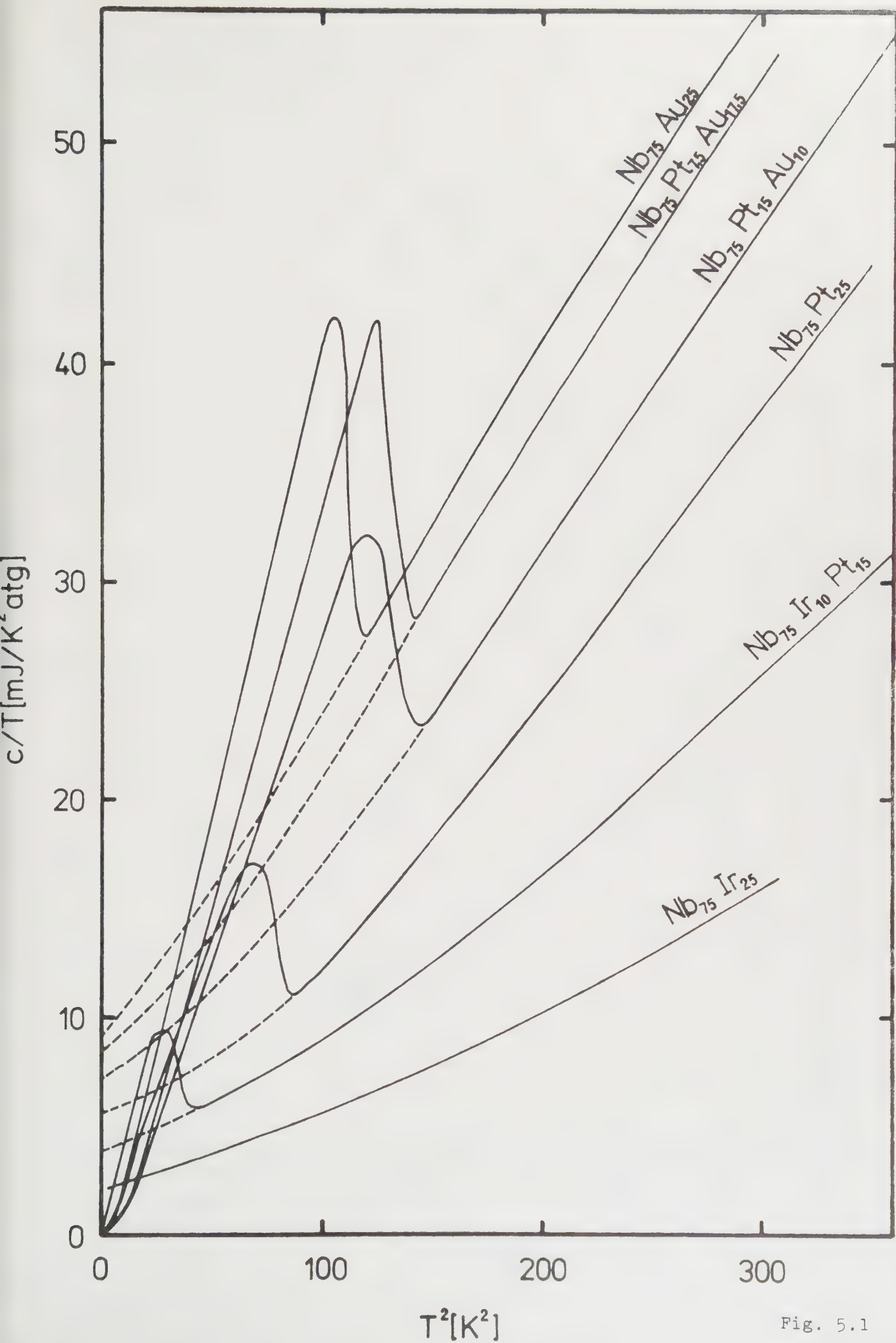
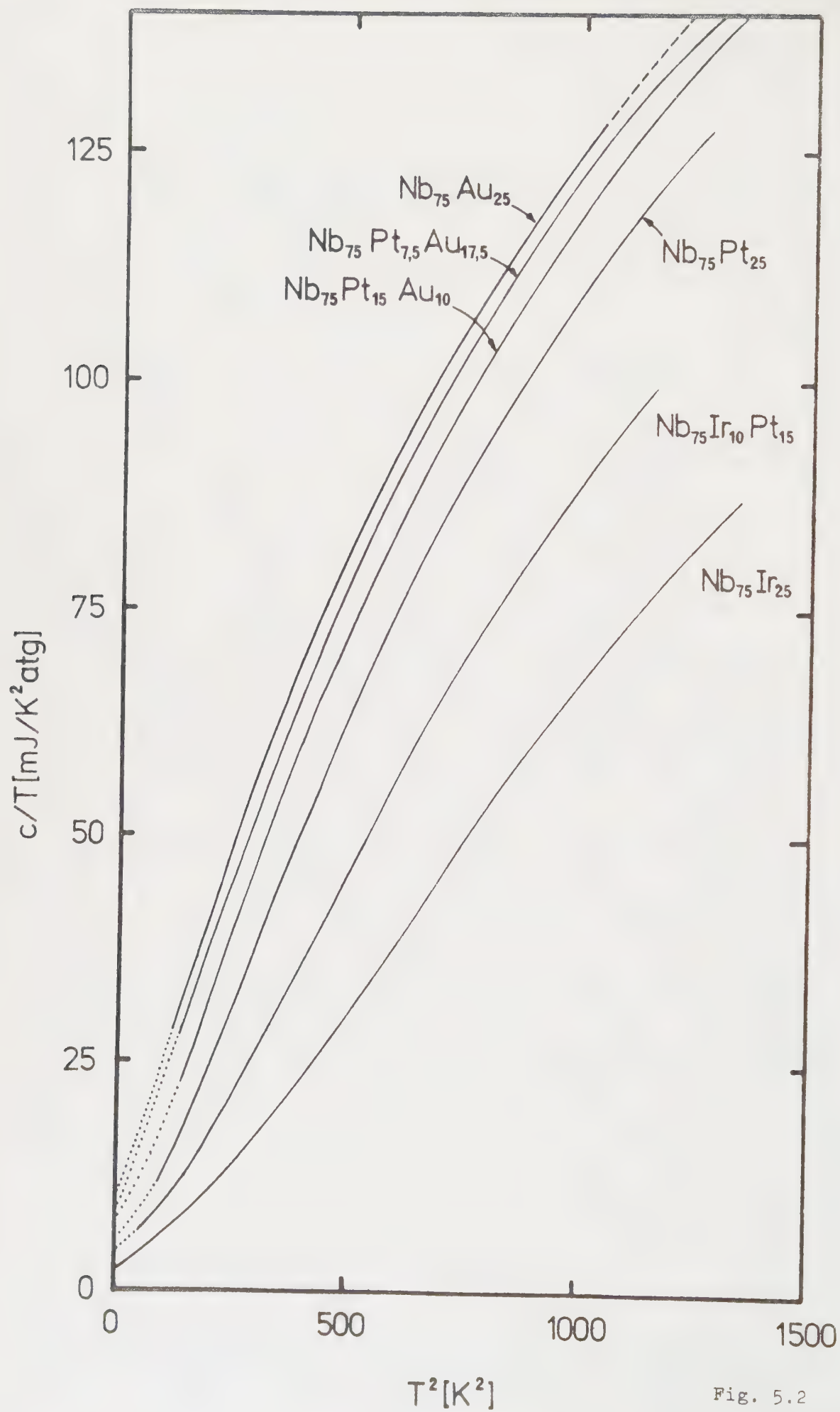


Fig. 5.1



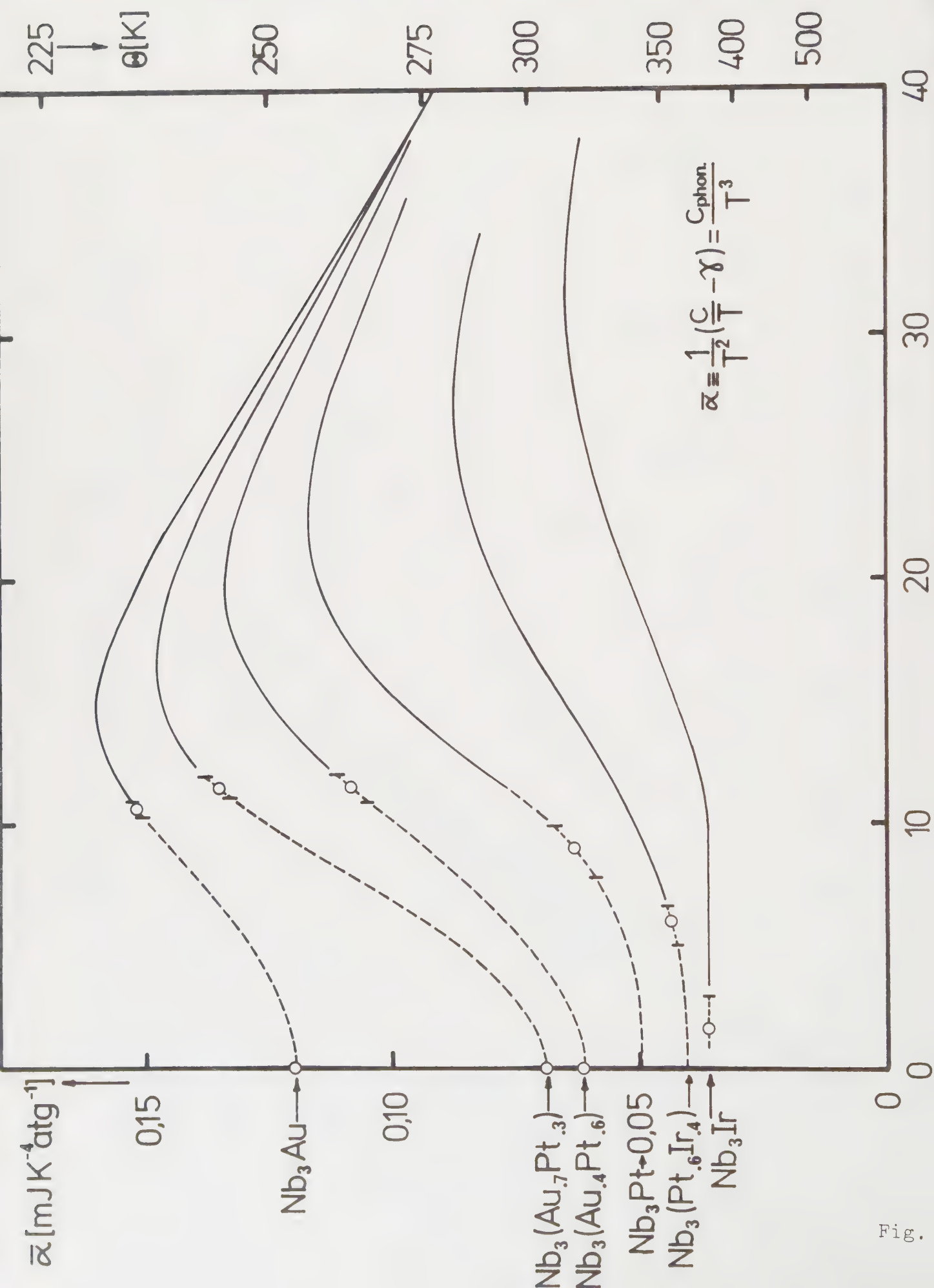


Fig. 5

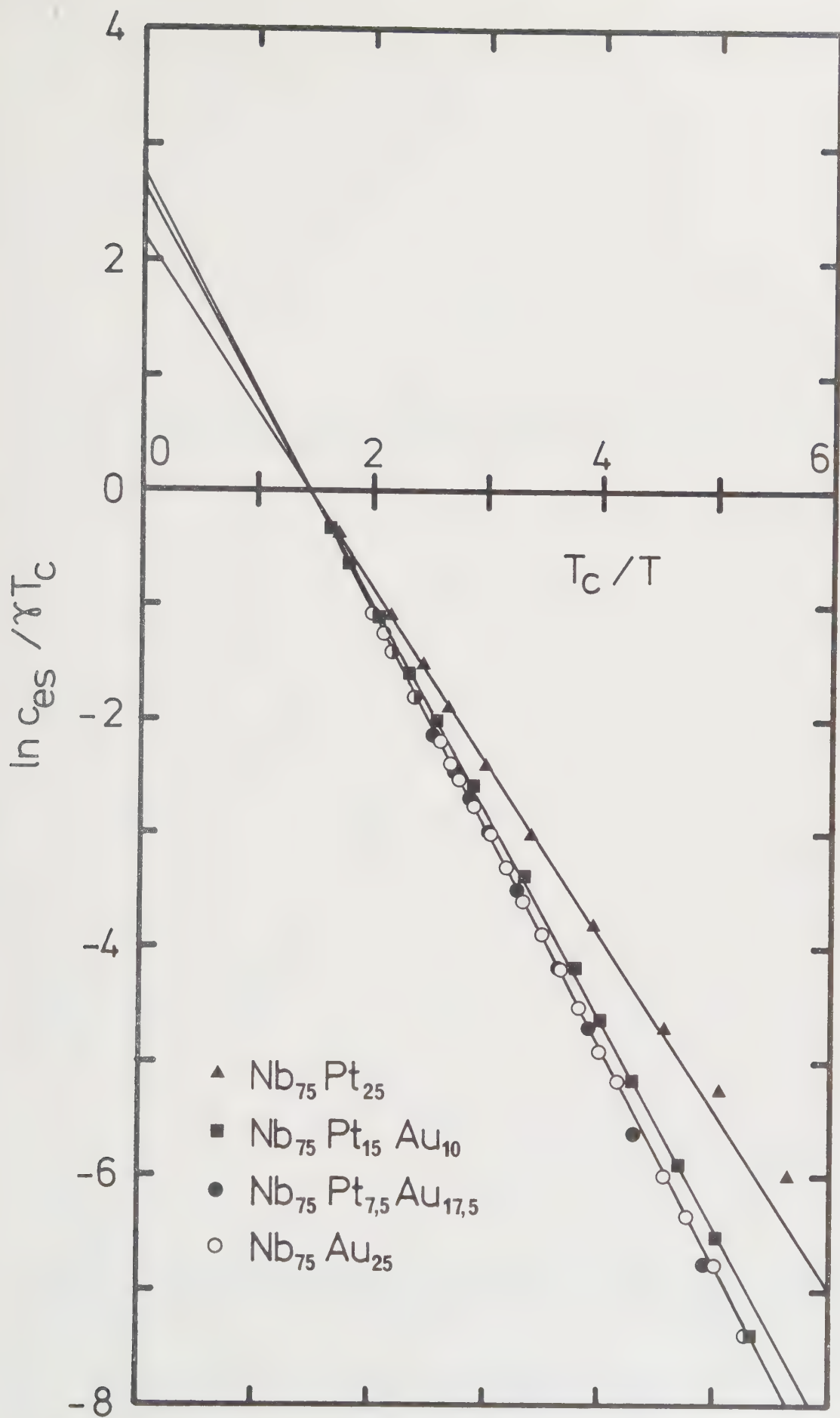


Fig. 5.5

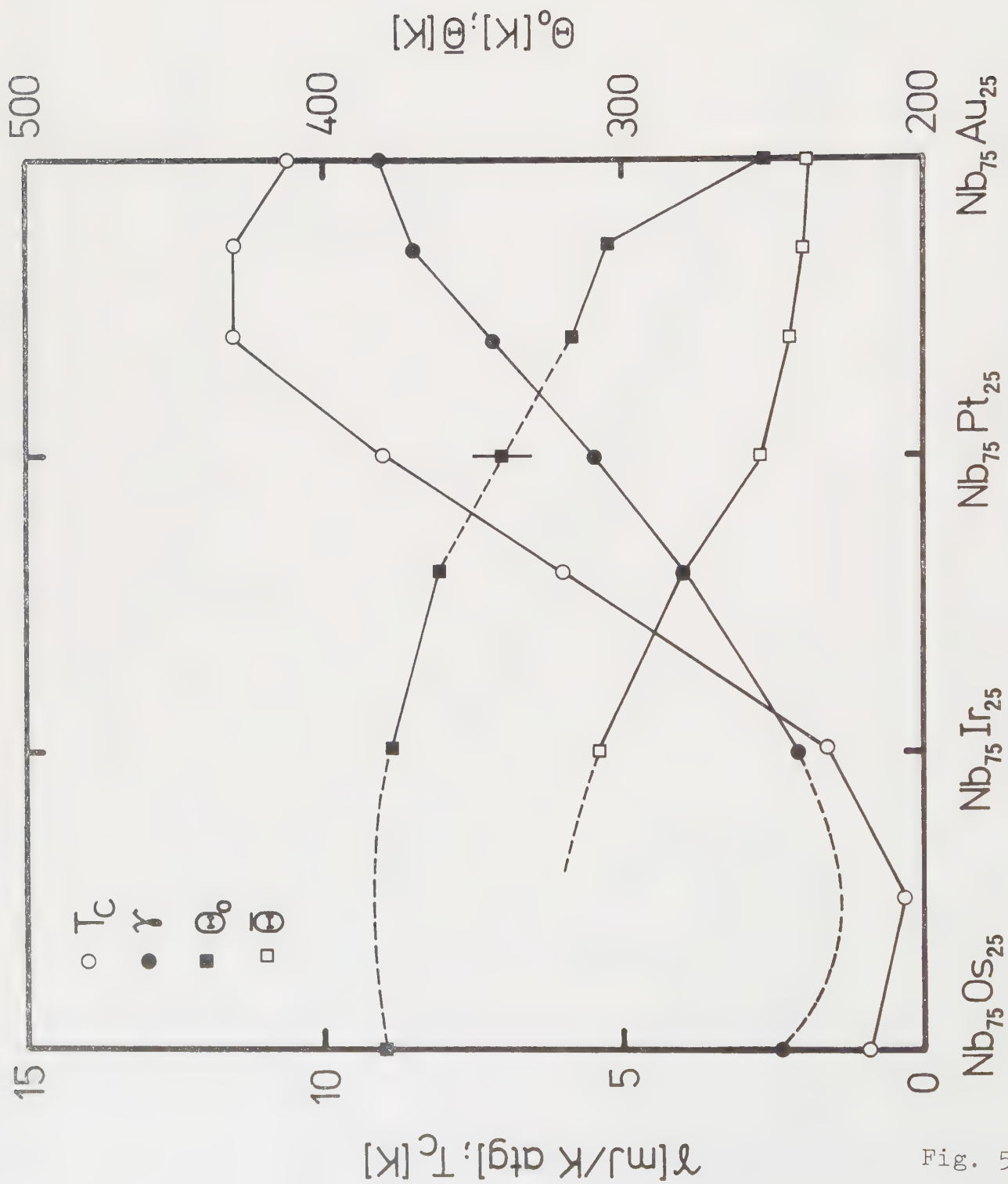


Fig. 5.6

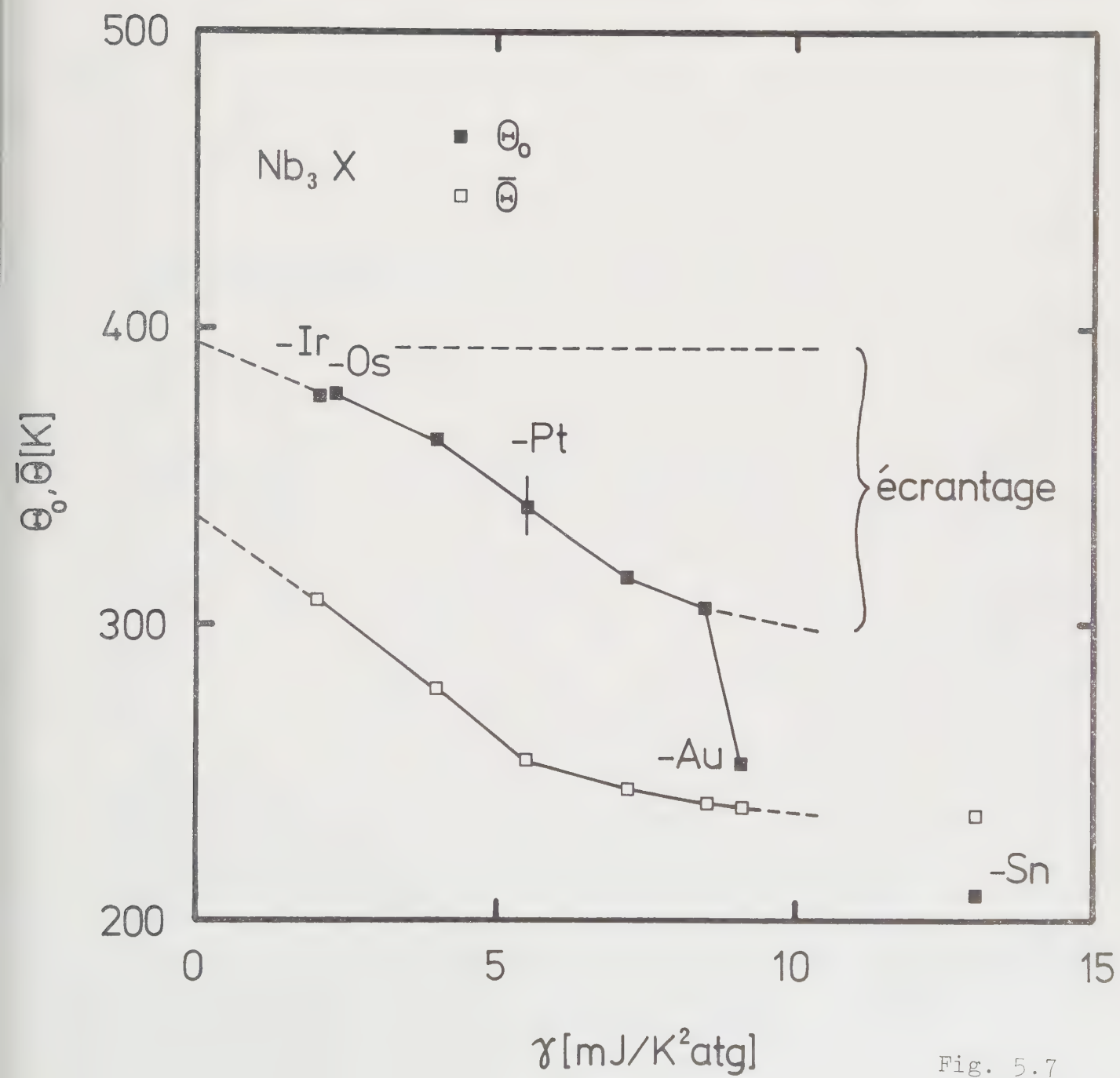


Fig. 5.7

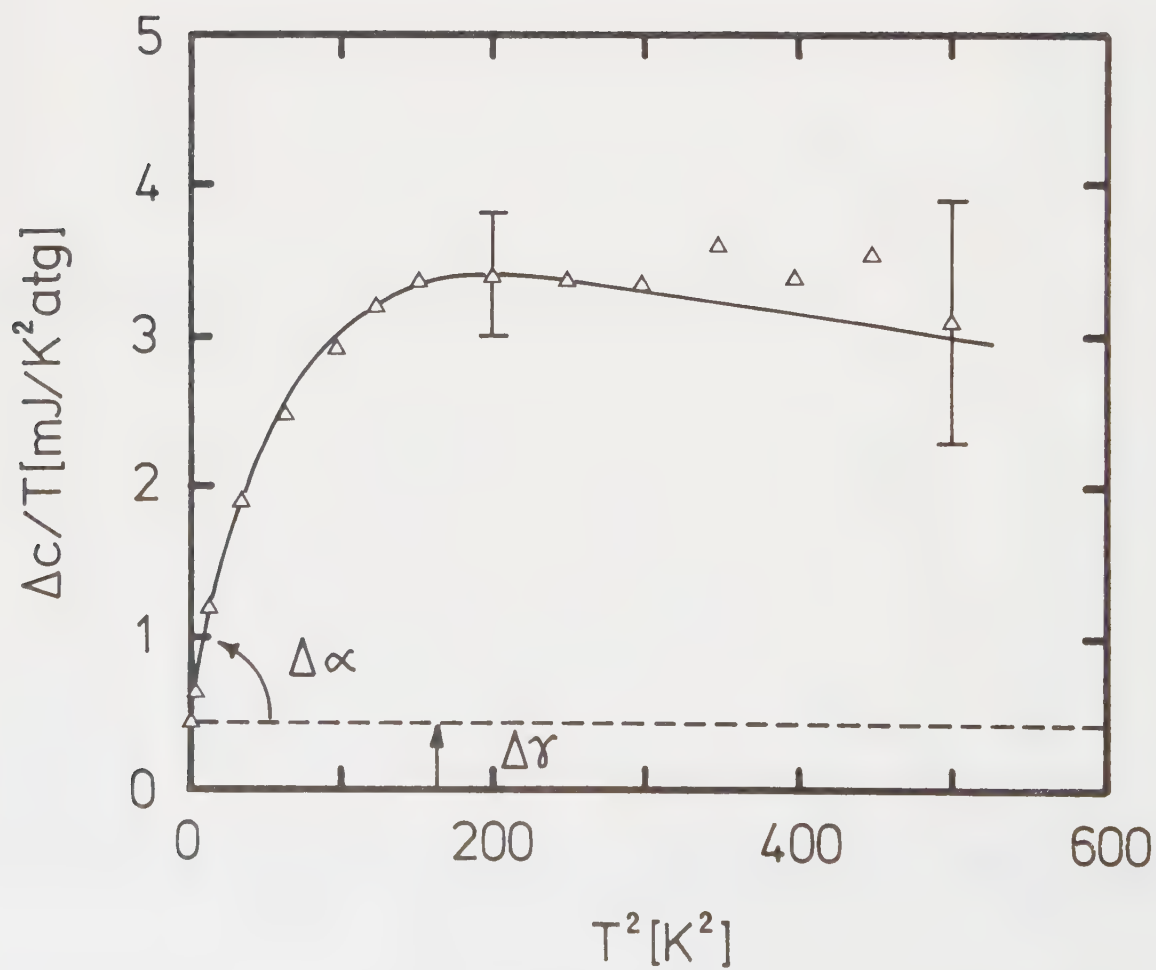


Fig. 5.8

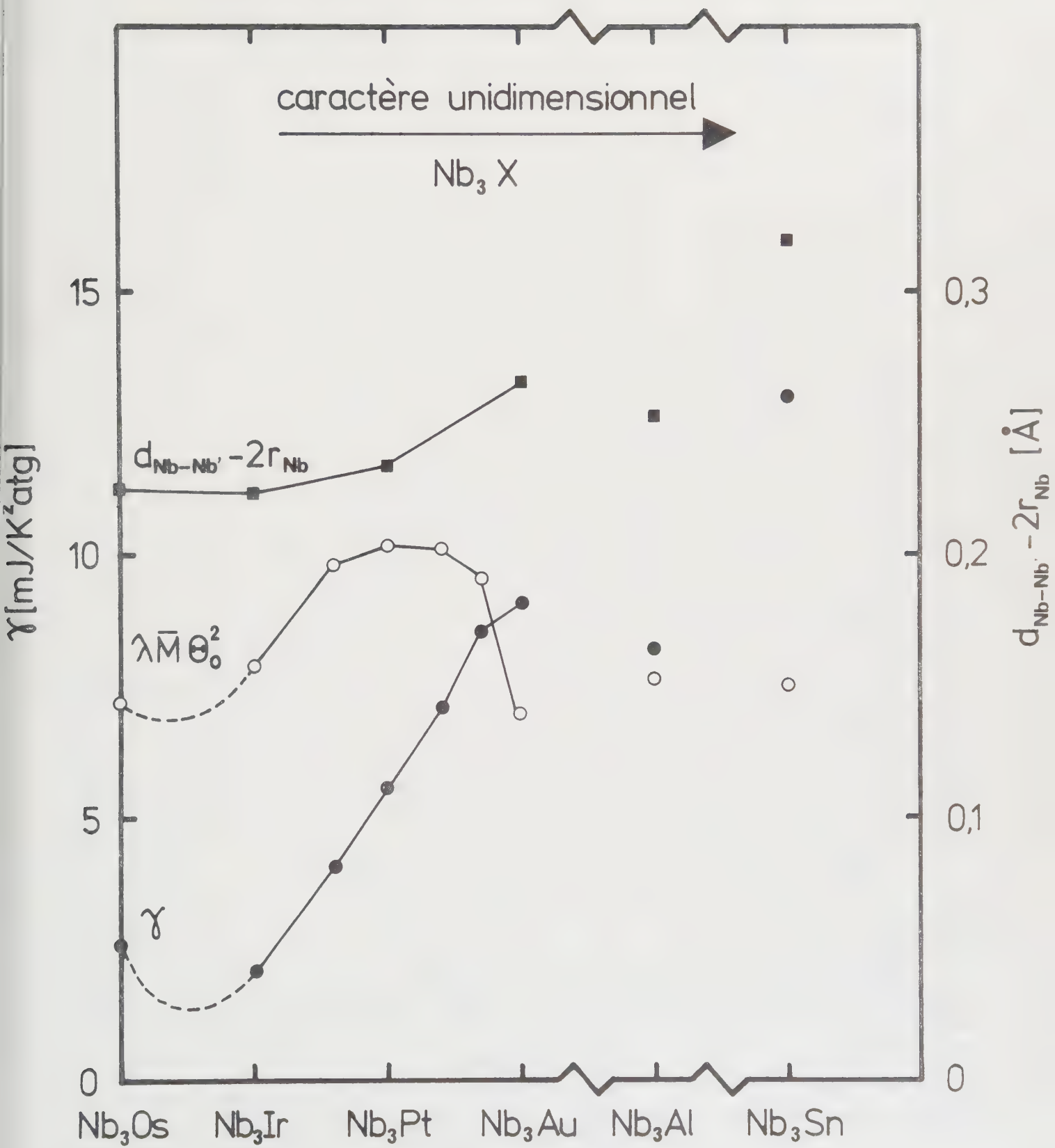


Fig. 5.9

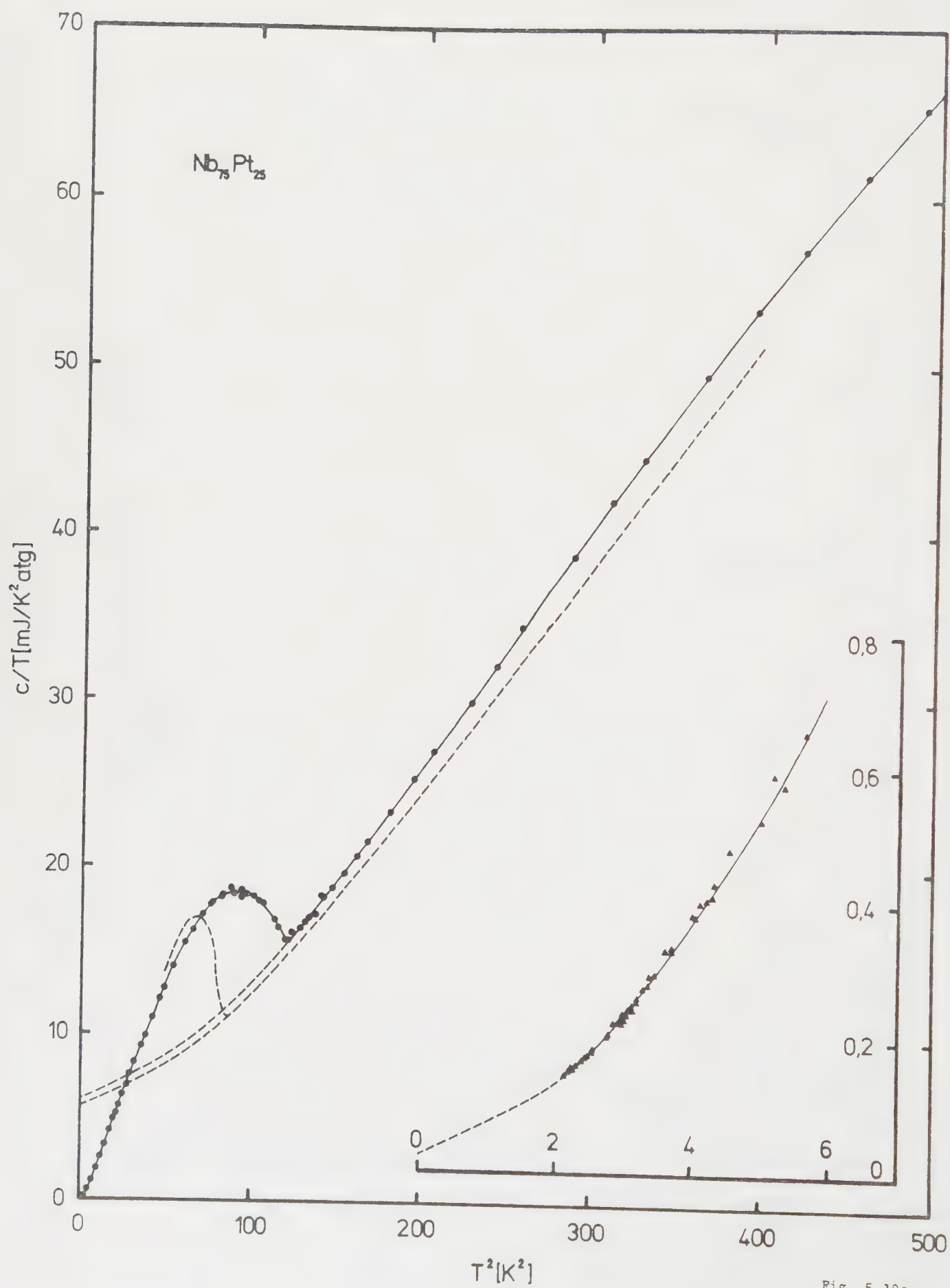


Fig. 5.10a

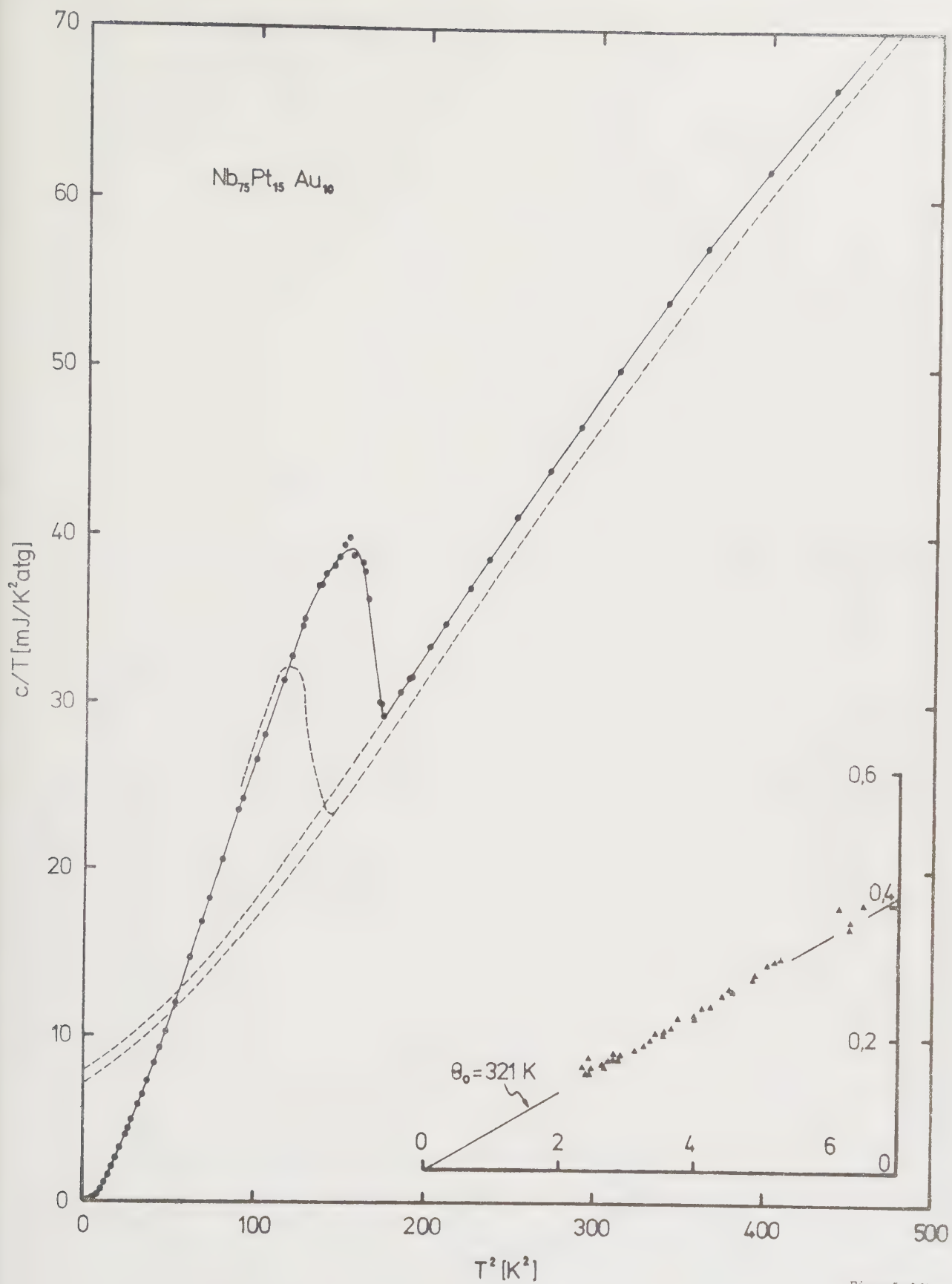


Fig. 5.10b

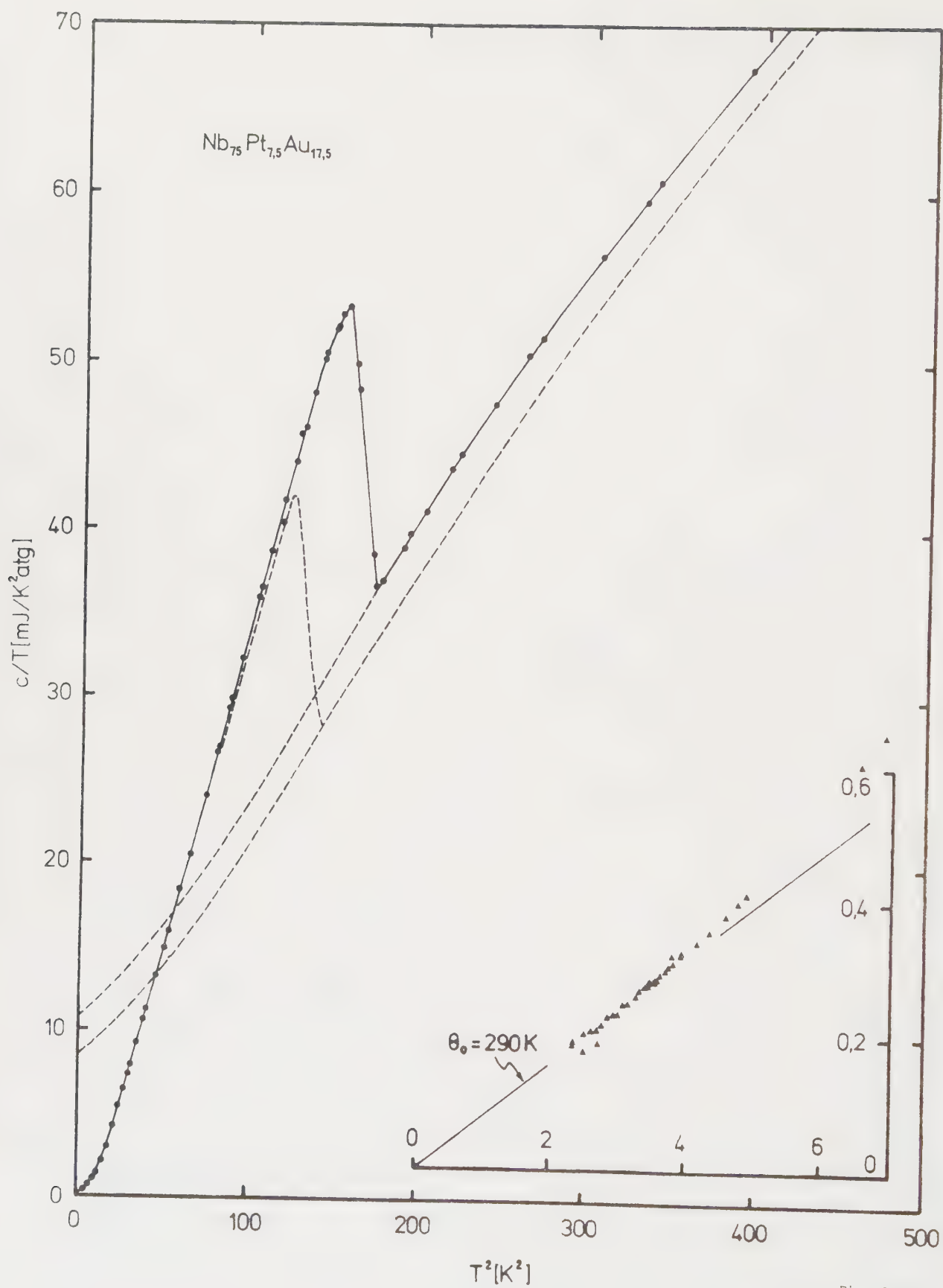


Fig. 10c

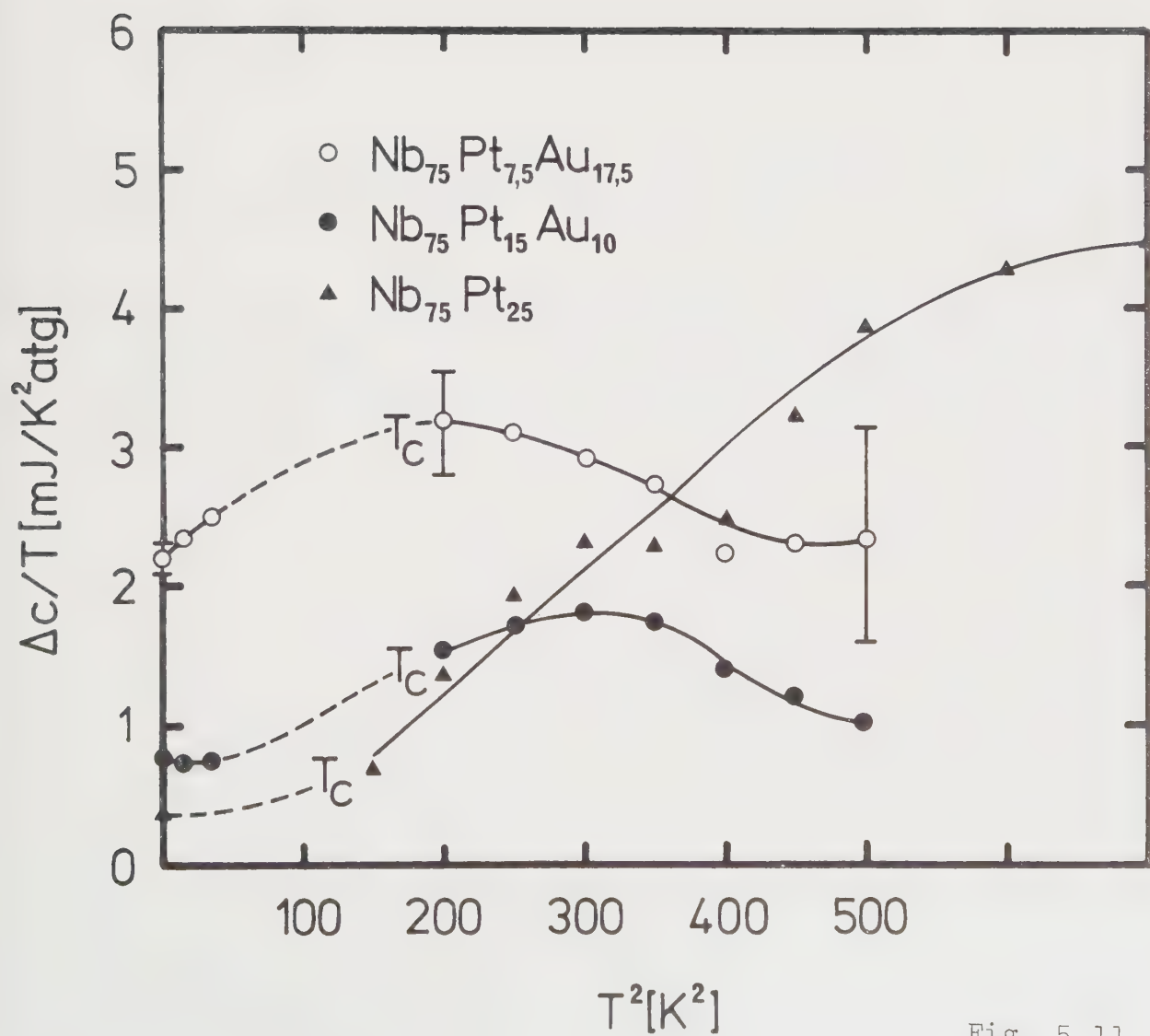


Fig. 5.11

6. La série d'alliages $Ti_3Ir - Ti_3Pt - Ti_3Au - Ti_3Hg$

6.1. Introduction

Le titane forme avec les métaux 5d une longue série d'alliages de phase A15 : Ti_3Ir , Ti_3Pt , Ti_3Au , Ti_3Hg et Ti_4Tl . Remarquables sont l'augmentation de la température de transition supraconductrice et la chute de la température de Debye à l'extrémité (Ti_3Ir) de la série :

	$Ti_{75}Au_{25}$	$Ti_{75}Pt_{25}$	$Ti_{75}Ir_{25}$ (Spitzli) 1970
T_c [K]	< 0,015	0,49	4,3
Θ_0 [K]	385	376	238
γ [mJ/K atg]	3,93	5,67	6,34

Une extrapolation de ces données en direction du " Ti_3Os " hypothétique suggère des propriétés intéressantes. Le seul composé connu dans le système binaire Ti-Os est de phase B2 ($TiOs$, $T_c = 0,46$ K).

La littérature concernant la métallurgie et la supraconductivité des alliages A15, très abondante lorsque ceux-ci sont à base de niobium ou de vanadium, se fait plus rare lorsqu'il s'agit d'alliages à base de titane. L'aspect métallurgique est donc abordé avec plus de détails dans ce chapitre.

Table 6.1.

Alliage	Traitement	T _c [K]	Remarques
Ti		0,4	phase α
Ti ₉₅ Ir ₅	--	2,95	
"	1400°C + tr	2,75	
Ti ₉₅ Pt ₅	--	2,15	
Ti ₉₀ Ir ₁₀	--	4,05	
"	1400°C + tr	4,0	
Ti ₉₀ Ir ₈ Pt ₂	--	4,0	
Ti ₉₀ Ir ₅ Pt ₅	--	4,05	
Ti ₉₀ Pt ₁₀	--	4,5	
Ti _{87,5} Ir _{12,5}	--	3,2	
"	1400°C + tr	3,0	
Ti ₈₅ Ir ₁₅	--	2,05	
"	1400°C + tr	1,75	
Ti ₈₅ Ir ₁₃ Pt ₂	--	1,85	
Ti ₈₅ Ir ₁₀ Pt ₅	--	3,85	
Ti ₈₅ Ir ₅ Pt ₁₀	--	3,15, 4,05	
Ti ₈₅ Pt ₁₅	--	2,95	
Ti ₈₂ Ir ₁₈	--	< 1,2	
"	1400°C + tr	3,75	
Ti ₈₃ Ir ₆ Pt ₁₁	--	3,2	
"	500 °C	2,65	
Ti ₈₀ Ir ₂₀	--	3,75	
"	1400°C + tr	4,0	β + Al5
Ti ₈₀ Ir ₁₈ Pt ₂	--	5,3	
Ti ₈₀ Ir ₁₅ Pt ₅	--	5,1	biphasé
"	800 °C	5,05	

Alliage	Traitement	T _c [K]	Remarques
Ti ₈₀ Ir ₁₀ Pt ₁₀	--	3,9	biphasé
Ti ₈₀ Ir ₅ Pt ₁₅	--	2,9	
"	500 °C	2,0	
Ti ₈₀ Pt ₂₀ A	--	3,05	
" "	500 °C	0,47	α + Al5, a = 5,038 Å
" B	--	3,4	
" C	--	3,4	
Ti ₇₇ Ir ₁₈ Os ₅	--	< 1,2	trace à 3,6 K
Ti ₇₇ Ir ₂₁ Os ₂	--	3,75	
Ti ₇₇ Ir ₂₃	--	3,9	
"	1400 °C + tr	3,75	β + Al5, a = 5,012 Å
Ti ₇₇ Ir ₂₁ Pt ₂	--	5,1	
Ti ₇₇ Ir ₁₈ Pt ₅	--	5,55	biphasé
"	800 °C	5,5	
Ti ₇₇ Pt ₂₃ A	--	3,1	
" B	--	2,9	
" "	500 °C	0,45, 0,52	Al5, a = 5,034 Å
Ti ₇₅ Ir ₁₅ Os ₁₀	--	< 1,2	
Ti ₇₅ Ir ₂₀ Os ₅	--	3,95	
Ti ₇₅ Ir ₂₃ Os ₂	--	4,2	
Ti ₇₅ Ir ₂₅ A	--	4,3	(mesure c.s.)
" B	--	4,1	Al5, a = 5,012 Å
" "	500 °C	4,1	
" C	--	4,2	
" "	1400 °C + tr	4,0 , 4,15	Al5, a = 5,010 Å
" "	800 °C	4,0 , 4,15	
Ti ₇₅ Ir ₂₃ Pt ₂	--	5,15	Al5, a = 5,011 Å
Ti ₇₅ Ir ₂₁ Pt ₄	--	5,4	
Ti ₇₅ Ir ₂₀ Pt ₅ A	--	5,55	Al5, a = 5,013 Å
" "	500 °C	5,55	
" "	800 °C	5,5	
" B	--	4,6 - 5,6	(mesure c.s.) e/a = 5,3

Alliage	Traitement	T _c [K]	Remarques
Ti ₇₅ Ir ₁₈ Pt ₇	--	5,3	
Ti ₇₅ Ir ₁₅ Pt ₁₀	--	4,2	A15, a = 5,017 Å
Ti ₇₅ Ir _{12,5} Pt _{12,5}	--	3,0	
Ti ₇₅ Ir ₁₀ Pt ₁₅	--	1,8	
"	500 °C	1,8	A15, a = 5,024 Å
Ti ₇₅ Ir ₅ Pt ₂₀	--	< 1,2	A15, a = 5,025 Å
Ti ₇₅ Pt ₂₅ A	--	< 1,2	(mesure c.s.)
" B	--	< 1,2	
" "	500 °C	0,50	A15, a = 5,032 Å
Ti ₇₅ Ir _{22,5} Au _{2,5}	--	4,65; 4,8	e/a = 5,3
Ti ₇₅ Ir _{12,5} Sb _{12,5}	--	< 1,2	e/a = 4,75
Ti ₇₄ Ir ₂₆	--	4,7	trace à 4,35 K
"	1400 °C + tr	4,9	A15, a = 5,007 Å
"	800 °C	4,5	queue → 5,0 K
Ti ₇₃ Ir ₂₂ Os ₅	--	4,2	
Ti ₇₃ Ir ₂₅ Os ₂	--	4,6	
Ti ₇₃ Ir ₂₇	--	5,0	
"	500 °C	4,95	
"	1400 °C + tr	5,05	A15, a = 5,002 Å
"	800 °C	4,95	
Ti ₇₃ Ir ₂₅ Pt ₂	--	4,25	
Ti ₇₃ Ir ₂₂ Pt ₅	--	3,2	
Ti ₇₃ Pt ₂₇	--	< 1,2	
"	500 °C	0,2 0,5	A15, a = 5,028 Å
Ti ₇₂ Ir ₂₈	--	4,8	
Ti ₇₀ Ir ₂₅ Re ₅	--	4,55	
Ti ₇₀ Ir ₂₀ Os ₁₀	--	< 1,2	
Ti ₇₀ Ir ₂₅ Os ₅	--	4,65	
Ti ₇₀ Ir ₃₀	--	4,85	
"	500 °C	4,85	
"	1400 °C + tr	4,5	? + A15, a=5,000 Å

Alliage	Traitement	T _c K	Remarques
Ti ₇₀ Ir ₂₈ Pt ₂	--	3,2	
Ti ₇₀ Ir ₂₅ Pt ₅	--	1,7	
"	800 °C	1,75, 2,05	
Ti ₇₀ Ir ₂₀ Pt ₁₀	--	< 1,2	
Ti ₇₀ Pt ₃₀	--	< 1,2	
"	500 °C	0,2 → 0,5	? + Al ₅ , a = 5,022 Å
Ti ₆₈ Ir ₃₂	--	4,6	
"	1400 °C + tr	4,4	
Ti ₆₅ Ir ₂₅ Os ₁₀	--	< 1,2	
Ti ₆₅ Ir ₃₀ Os ₅	--	< 1,2	
Ti ₆₅ Ir ₃₅	--	< 1,2	
"	1400 °C + tr	< 1,2	

Table 6.1. Composition, traitement thermique et température critique des alliages à base de Ti étudiés. Les durées des traitements thermiques sont respectivement 1400 °C - 1 heure; 800 °C - 1 jour; 500 °C - 3 semaines; tr = trempe à l'argon. c. s. = chaleur spécifique.

6.2. Le système binaire $Ti_{1-x}Ir_x$

Eremenko (1970) donne un diagramme de phase (Fig. 6.1) où le Ti_3Ir se forme par réaction péritectique à 1510 °C à une composition strictement stoechiométrique. La phase cubique (β) du titane est stabilisée par l'addition d'iridium et s'étend jusqu'à environ 17 % Ir à haute température.

Nos échantillons ont été fondus au four à arc à partir de poudres pressées (Os, Ir et Pt de pureté 99,999 %) et de titane préfondu (pureté 99,9 %). Les clichés aux rayons X (Guinier) ont été pris après un bref recuit d'homogénéisation à 1400 °C suivi d'une trempe à l'argon; enfin des échantillons ont été recuits à 800 °C (24 h.) afin de détecter un éventuel effet d'ordre (Table 6.1, Fig. 6.1.)

Ces mesures indiquent que la solution solide β s'étend jusqu'à plus de 15 % Ti, conformément au diagramme de phases cité; pour cette concentration, la phase Al5 précipite déjà à 1400 °C. La température de transition passe par un maximum de 4 K pour $e/a = 4,5$. Effet de remplissage d'une bande rigide si l'on en juge par le comportement similaire des solutions Ti-Cr (4,2 K à 15 % Cr), Ti-Mn (3 K à 11 % Mn), Ti-Re, Ti-Fe (3,7 K à 10 % Fe), Ti-Ru, Ti-Co (3,9 K à 12 % Co) et Ti-Rh (Matthias 1960). Essentiel pour la distinction des phases supraconductrices est le fait qu'à la limite de la solution solide β , T_c est retombé au-dessous de 1,2 K.

La variation de T_c entre 25 et 27 % Ir révèle l'existence d'un domaine d'homogénéité dans la phase Al5. Les clichés de poudres confirment ce résultat. L'effet de recuit à 800 °C est faible et n'augmente pas la valeur maximum de T_c ; nous ne retrouvons pas la valeur $T_c = 5,4$ K mentionnée par Matthias (1961).

La diminution de T_c dans le domaine biphasé riche en Ir peut être produite par une modification de cinétique de réaction en présence d'une seconde phase ou par un effet de proximité.

Le fait que la température critique ne soit pas maximum à la composition stoechiométrique 3:1 classe le Ti_3Ir dans les Al5 "atypiques".

6.3. Le système ternaire $Ti_{1-x-y}Ir_xOs_y$

L'expérience apprend que la composition d'équilibre des alliages Al5 du type $A_{1-x}B_x$ devient excédentaire en élément B lorsque celui-ci provient des colonnes centrales du tableau périodique, tendant en cela à conserver un nombre d'électrons par atome constant (exemples : MoT_c , VOs). Les essais ont donc porté sur des échantillons $Ti_{1-x-y}Ir_xOs_y$ où $x+y$ est compris entre 0,23 et 0,35.

Les mesures (Table 6.1) montrent que la température critique ne dépasse jamais celle du binaire; la solubilité - si elle existe - ne s'étend pas au-delà de 5 % Os. Un examen aux rayons X indique que la constante réticulaire ne varie pas significativement.

Cet échec nous a amenés à chercher les températures critiques les plus élevées dans cette famille entre le Ti_3Ir et le Ti_3Pt et non entre le Ti_3Ir et le " Ti_3Os " hypothétique.

6.4. Le système binaire $Ti_{1-y}Pt_y$

D'après Elliott (1965) la phase Al5, de composition stoechiométrique, se forme à partir du liquidus. La solution solide de β -Ti s'étend jusqu'à env. 10 % Pt et n'est pas stable à basse température (Fig. 6.2.)

D'après les mesures de T_C (Fig. 6.2, Table 6.1), la solution solide s'arrête entre 10 et 15 % Pt. T_C passe par un maximum ($T_C = 4,5$ K pour $e/a = 4,6$) et la discussion relative au système $Ti_{1-x}Ir_x$ s'applique également ici. Un fait nouveau : la transformation du biphasé $\beta + Al5$ en $\alpha + Al5$ par un recuit de 3 semaines à 500 °C, conformément au diagramme de phases cité. Notons la faible énergie d'activation nécessaire à cette transformation.

Les clichés aux rayons X révèlent l'existence d'un domaine Al5 assez large, s'étendant de 22(+1/-2) % à 29(+1/-2) % Pt. La variation de T_C devrait indiquer si ce Al5 est "atypique" ou "typique" (T_C maximum à la composition idéale).

Les mesures ne sont toutefois pas décisives en tenant compte de la possibilité d'un écrantage par une quantité minime de α -Ti, de T_C légèrement supérieur à 0,4 K à la limite de solubilité.

6.5. Le système ternaire $Ti_{1-x-y}Ir_xPt_y$

Un fait marquant apparaît dans ce système : un maximum de T_C dans le pseudo-binaire $Ti_{15}Ir_xPt_{25-x}$. Les autres échantillons mesurés ont pour but de distinguer la phase Al5 et la phase de températures critiques voisines. (Table 6.1, Fig. 6.3)

Un tel maximum est rare et nous avons envisagé trois possibilités triviales :

- 1) la phase de T_C élevé n'est pas la phase Al5;
- 2) le maximum de T_C résulte d'une variation du paramètre d'ordre des échantillons examinés;
- 3) le maximum de T_C est lié à un nombre favorable d'électrons de valence par atome.

- 1) Les examens aux rayons X et la distribution de T_c dans le champ ternaire (Fig. 6.3) permettent d'attribuer sans ambiguïté la température critique élevée (5,6 K) à la phase Al5.

La chaleur spécifique de l'alliage $Ti_{75}Ir_{20}Pt_5$ (lingot de fusion) a été mesurée et montre que la transition, qui magnétiquement paraît raide ($\pm 0,05$ K) est en réalité distribuée assez uniformément entre 4,6 et 5,6 K. La fraction de l'échantillon caractérisée par un T_c élevé est cependant suffisante pour exclure la possibilité d'un écrantage par une autre phase minoritaire invisible aux rayons X.

- 2) L'ordre atomique n'a pas été mesuré, mais afin de dépister une éventuelle influence de l'ordre sur T_c certains échantillons ont été recuits. Dans l'échantillon optimal $Ti_{75}Ir_{20}Pt_5$, T_c n'augmente pas après un recuit à 500 °C (3 sem.) ou à 800 °C (24 h).

Le point le plus significatif nous paraît être l'absence presque totale de variation de T_c ($\pm 0,1$ K) dans $Ti_{75}Ir_{25}$ après des recuits à 500 °C, 800 °C et 1400 °C, et cela dans plusieurs échantillons préparés à la même concentration. Van Reuth (1968) indique que $Ti_{75}Ir_{25}$ avec $T_c = 4,2$ K est déjà ordonné.

Ceci empêche de considérer $Ti_{75}Ir_{20}Pt_5$ comme une forme ordonnée de $Ti_{75}Pt_{25}$.

- 3) Le maximum de T_c serait attendu à des concentrations e/a de 4,7 ou 6,5 (critère de Matthias) dans des alliages Al5 "atypiques", c'est-à-dire dont le comportement, analogue à celui des métaux de transition, ne présente pas de caractère de bande particulièrement étroite.

Dans la fig. 6.4., nous avons porté T_c en fonction du nombre moyen d'électrons de valence par atome pour des alliages mono-phasés de $Ti_{1-x-y}Ir_xPt_y$. Dans la phase cubique centrée, T_c passe par un maximum pour e/a = 4,6, ce qui est typique des solutions solides d'éléments de transition.

Mais les alliages Al5 de T_c élevé sont concentrés dans une région étroite autour de e/a = 5,3, ce qui est exceptionnel. De plus la condition e/a = 5,3 n'est pas suffisante comme en témoigne la limite pauvre en Pt de la phase Al5 $Ti_{1-y}Pt_y$. Il y a donc dans ce maximum un peu plus que le simple effet du remplissage d'une bande rigide.

En résumé, on trouve dans le système $Ti_{1-x-y}Ir_xPt_y$ un maximum "vrai" de T_c en ce sens qu'il ne résulte pas des défauts métallurgiques des alliages voisins (déviations de stoechiométrie comme dans $Nb_{1-x-y}Al_xGe_y$, désordre).

6.6. Chaleur spécifique

Deux mesures nouvelles permettent de présenter un profil plus complet de γ et θ dans la famille des alliages Al5 à base de titane.

$\text{Ti}_{75}\text{Hg}_{25}$ (Fig. 6.5.) a été préparé par frittages successifs. L'examen aux rayons X a montré que le taux de phases parasites n'est pas négligeable. Nous trouvons un coefficient électronique de la chaleur spécifique $\gamma = 4,35 \text{ mJ/K atg}$ et une température de Debye θ de 330 K. Celle-ci tend à décroître en fonction de la température.

Préparés de façon identique, $\text{Ti}_{75}\text{Tl}_{25}$ et $\text{Ti}_{80}\text{Tl}_{20}$ ne montrent pas de traces de phase Al5, tandis que $\text{Ti}_{75}\text{Hg}_{12,5}\text{Tl}_{12,5}$ contient deux phases Al5 distinctes (R. Flukiger, communication privée). L'obtention du Al5 Ti_4Tl mentionnée par Vielhaber et Luo (1967) demande donc une connaissance du diagramme de phases qui fait actuellement défaut, faiblement motivée qu'elle est par l'absence de supraconductivité.

$\text{Ti}_{75}\text{Ir}_{20}\text{Pt}_5$ a été fondu au four à arc. Son coefficient de chaleur spécifique électronique est nettement plus élevé que celui de chacun des binaires $\text{Ti}_{75}\text{Ir}_{25}$ et $\text{Ti}_{75}\text{Pt}_{25}$; au maximum de T_c correspond donc un maximum de densité d'états.

Sa contribution phononique est intéressante à plus d'un titre. La température de Debye à $T=0$ est la plus basse qui ait été mesurée dans les Al5. Elle est inférieure à celle de $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$ dont la masse atomique moyenne est d'ailleurs plus élevée. Une température de Debye aussi faible est un indice d'instabilité (on peut évaluer θ_0 à 400-500 K pour le réseau "nu" ou isolant) et $\text{Ti}_{75}\text{Ir}_{20}\text{Pt}_5$ pourrait être le 3e ou 4e candidat à une transformation martensitique dans les Al5.

Sa variation de $\Theta(T)$ est également très particulière; au lieu de passer par un minimum résultant d'une loi de dispersion normale (cf. V_3Ir , V_3Pt , Nb_3Ir , Nb_3Pt), Θ croît constamment. Entre T_c et 7 K la chaleur spécifique du $\text{Ti}_{75}\text{Ir}_{20}\text{Pt}_{15}$ peut se décrire par:

$$\frac{c}{T} = 8,5 + 0,18 T^2 \quad [\text{mJ} / \text{K}^2 \text{ atg}]$$

soit $\theta_0 = 220 \text{ K}$ et $\gamma = 8,5 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$. (extrapolation isentropique)

De 7 à 12 K $\frac{c}{T}$ s'incurve, et de 12 à 21 K (limite de la mesure) on a un second régime linéaire apparent

$$\frac{c}{T} = 18,6 + 0,081 T^2 \quad [\text{mJ} / \text{K}^2 \text{ atg}]$$

Le facteur $18,6 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ n'a pas de signification physique et illustre le risque couru en extrapolant c/T linéairement depuis des températures "élevées" sans imposer la condition d'entropie.

On peut voir dans ce type de variation de Θ l'effet d'une instabilité - Nb_3Sn est le seul autre Al5 ayant un comportement comparable - ou la présence d'une contribution du type phononique, de basse énergie, et superposée à un spectre de vibrations normal.

Dans cette optique, la chaleur spécifique du réseau du $\text{Ti}_{75}\text{Ir}_{20}\text{Pt}_5$ peut être analysée de la façon suivante :

$$n(\nu) = (1-D) n_1(\nu) + D n_2(\nu) \quad , \quad D = 0,012$$

$$\text{où } n_1(\nu) = \begin{cases} 3\nu^2/\nu_1^3 & , \quad \nu \leq \nu_1 \\ 0 & , \quad \nu > \nu_1 \end{cases} \quad , \quad \frac{h\nu_1}{k} = 287 \text{ K}$$

$$n_2(\nu) = \begin{cases} 3\nu^2/\nu_2^3 & , \quad \nu \leq \nu_2 \\ 0 & , \quad \nu > \nu_2 \end{cases} \quad , \quad \frac{h\nu_2}{k} = 60 \text{ K}$$

cette décomposition en deux spectres de Debye étant proposée aux partisans de la supraconductivité par les plasmons (Rothwarf 1970).

6.7. Conclusion.

Globalement, la fig. 6.7. montre que γ , T_c et Θ sont normalement corrélés dans les alliages Al5 à base de titane; l'extremum des grandeurs physiques γ , Θ et T_c entre le Ti_3Ir et le Ti_3Pt constitue une curiosité. Ce cas est inattendu à la lumière des travaux de Hatt(1973) et de Flukiger (1972). Ces deux auteurs, ayant travaillé de façon indépendantes, sont arrivés à la même conclusion, à savoir que T_c varie de façon monotone (et probablement linéaire) dans un pseudo-binaire Al5 entièrement monophasé et ordonné.

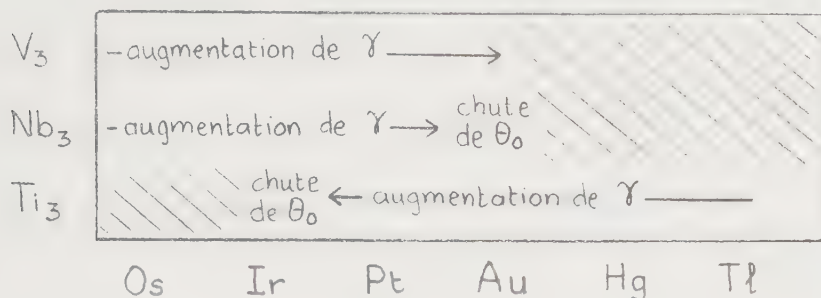
Cette règle est empirique et on peut imaginer des situations physiques où elle serait prise en défaut. Ceci ne diminue pas ses qualités de critère guidant la recherche de nouveaux supraconducteurs Al5 et une théorie complète de ces alliages devrait expliquer pourquoi elle est presque toujours vérifiée. Le pseudo-binaire $\text{Ti}_{75}\text{Ir}_{25-y}\text{Pt}_y$ en est actuellement un contre-exemple *.

Si l'on compare les séries Ti_3X et Nb_3X où $\text{X} \in \{\text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Au}, \text{Hg}\}$, il apparaît que

- lorsque γ est faible, Θ_0 est relativement élevé et baisse initialement avec la température;

* On peut émettre l'hypothèse d'une transition martensitique à basse température abaissant la température critique de l'alliage stoechiométrique $\text{Ti}_{75}\text{Pt}_{25}$. Un test en ce sens est projeté.

- lorsque γ atteint son maximum, θ_0 chute assez brusquement en fonction de la composition et la variation de θ avec T tend à changer de signe.
- les séries sont "coupées" du côté des fortes densité d'états et des faibles températures de Debye θ_0 .



Ces constatations suggèrent que certains Al5 (Ti_3Os , Nb_3Hg , V_3Hg) n'existent pas pour des raisons d'instabilité d'origine électronique. On peut penser que dans ces alliages hypothétiques, la densité d'états atteindrait des valeurs telles que l'énergie libre serait supérieure à celle des phases voisines (une localisation spatiale accrue augmentant l'énergie cinétique).

Une manière de tester ce point de vue consisterait à étudier la limite de solubilité X_m dans les alliages Al5 $Ti_{75}(Ir_{25-x}Os_x)$, $Nb_{75}(Au_{25-x}Hg_x)$ et $V_{75}(Au_{25-x}Hg_x)$; elle devrait être plus grande dans l'état désordonné. Il est caractéristique que lorsque l'on cherche à ordonner le Nb_3Au , qui est marginal, l'alliage trouve son équilibre en modifiant légèrement sa stoechiométrie.

6.8. Bibliographie

- R.P. Elliott, Constitution of binary alloys, McGraw-Hill, N.Y. 1965
 V.N. Eremenko et T.D. Shtepa, Russ. Met. Eng. Tr. 6, 127 (1970)
 R. Flukiger, thèse (Genève 1972)
 B.A. Hatt, J.K.R. Page, V.G. Rivlin, J. of low T. Phys. 10, 285 (1973)
 B.T. Matthias, J. Appl. Phys. 31, 239 (1960)
 B.T. Matthias, V.B. Compton, E. Corenzwit, J. Phys. Chem. Solids, 19, 130 (1961)
 A. Rothwarf, Phys. Rev. B2, 3560, (1970)
 P. Spitzli, thèse (Genève 1970)
 E.C. Van Reuth, R.M. Waterstrat, Acta cryst. B24, 186 (1968)
 E. Vielhaber, H.L. Luo, Solid State Comm. 5, 221 (1967)

Légende des figures.

- Fig. 6.1 Diagramme de phases selon Eremenko (1970), constante réticulaire a et température critique T_c dans le système $Ti_{1-x}Ir_x$.
- Fig. 6.2 Diagramme de phases selon Elliott (1965), constante réticulaire a et température critique T_c dans le système $Ti_{1-y}Pt_y$.
- Fig. 6.3 Température critique dans le ternaire $Ti_{1-x-y}Ir_xPt_y$ et coupe à 75 % Ti. Mesures sur des lingots de fusion.
- Fig. 6.4 Température critique en fonction du nombre moyen d'électrons de valence par atome dans les ternaires monophasés $Ti_{1-x-y}Ir_xPt_y$.
- Fig. 6.5 Chaleur spécifique du $Ti_{75}Hg_{25}$.
- Fig. 6.6 Chaleur spécifique du $Ti_{75}Ir_{20}Pt_5$.
- Fig. 6.7 Température critique T_c , coefficient électronique de la chaleur spécifique γ et température de Debye à $T = 0$ Θ_0 dans les alliages Al5 à base de titane (Ti_4Ti : Vielhaber 1967).

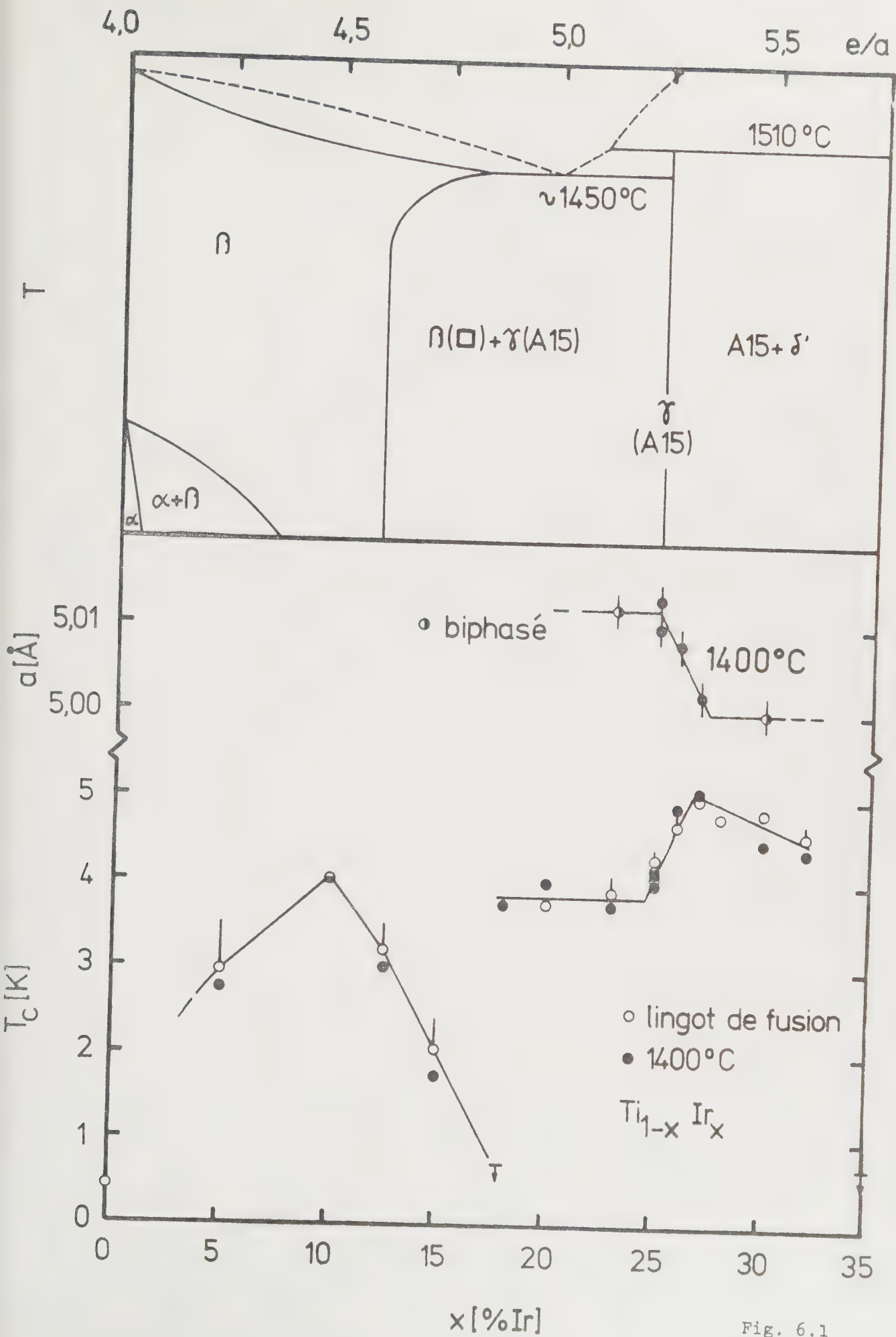


Fig. 6.1

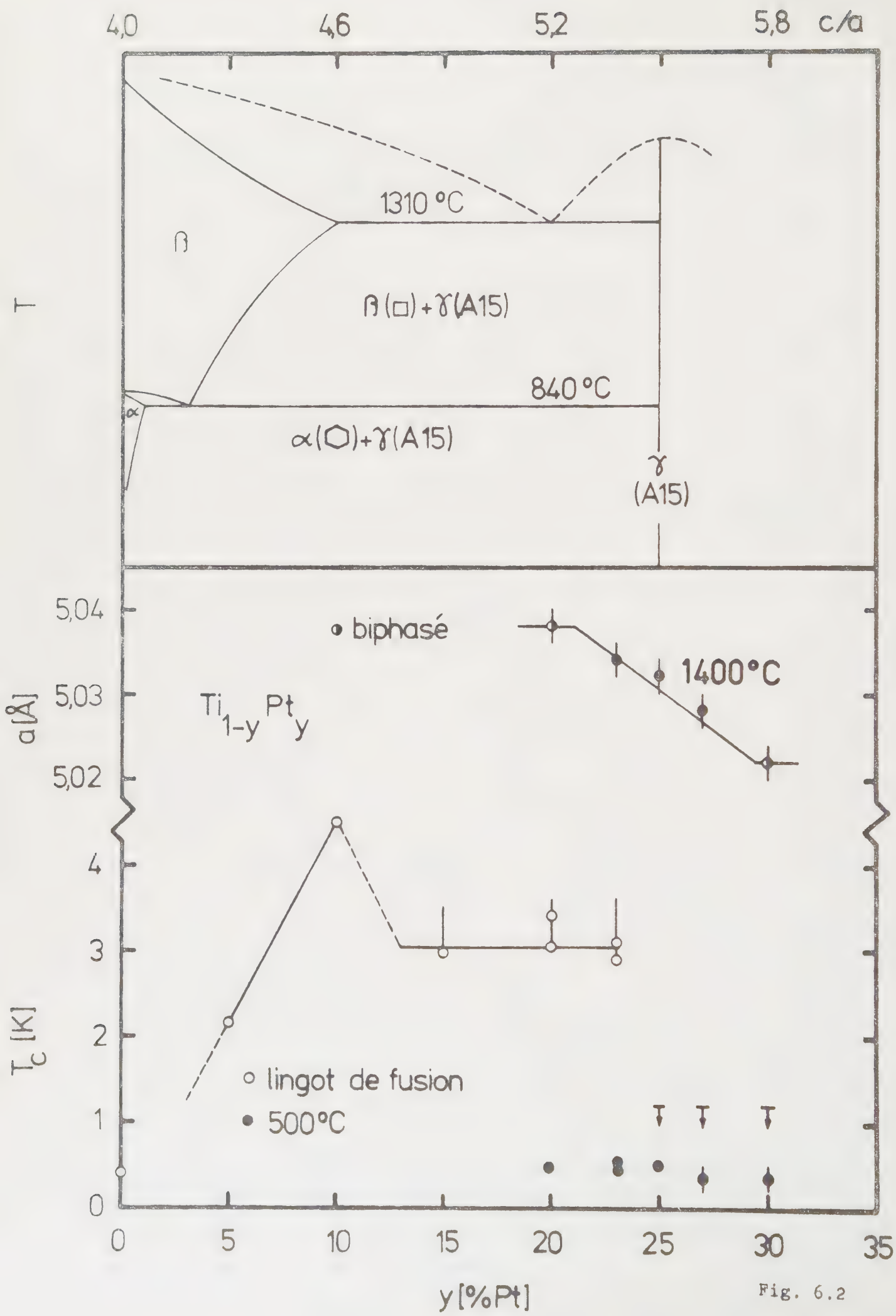


Fig. 6.2

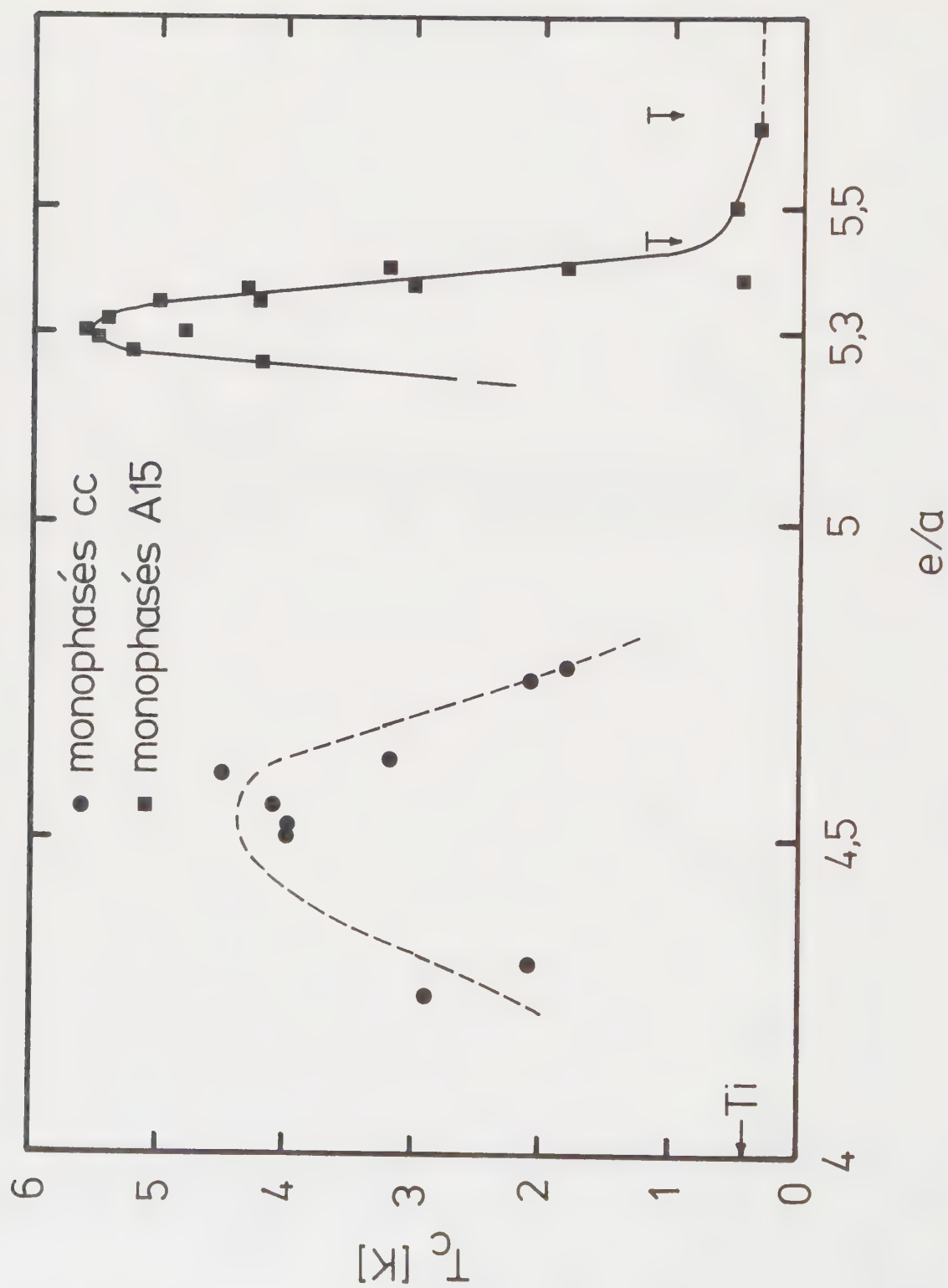


Fig. 6.4

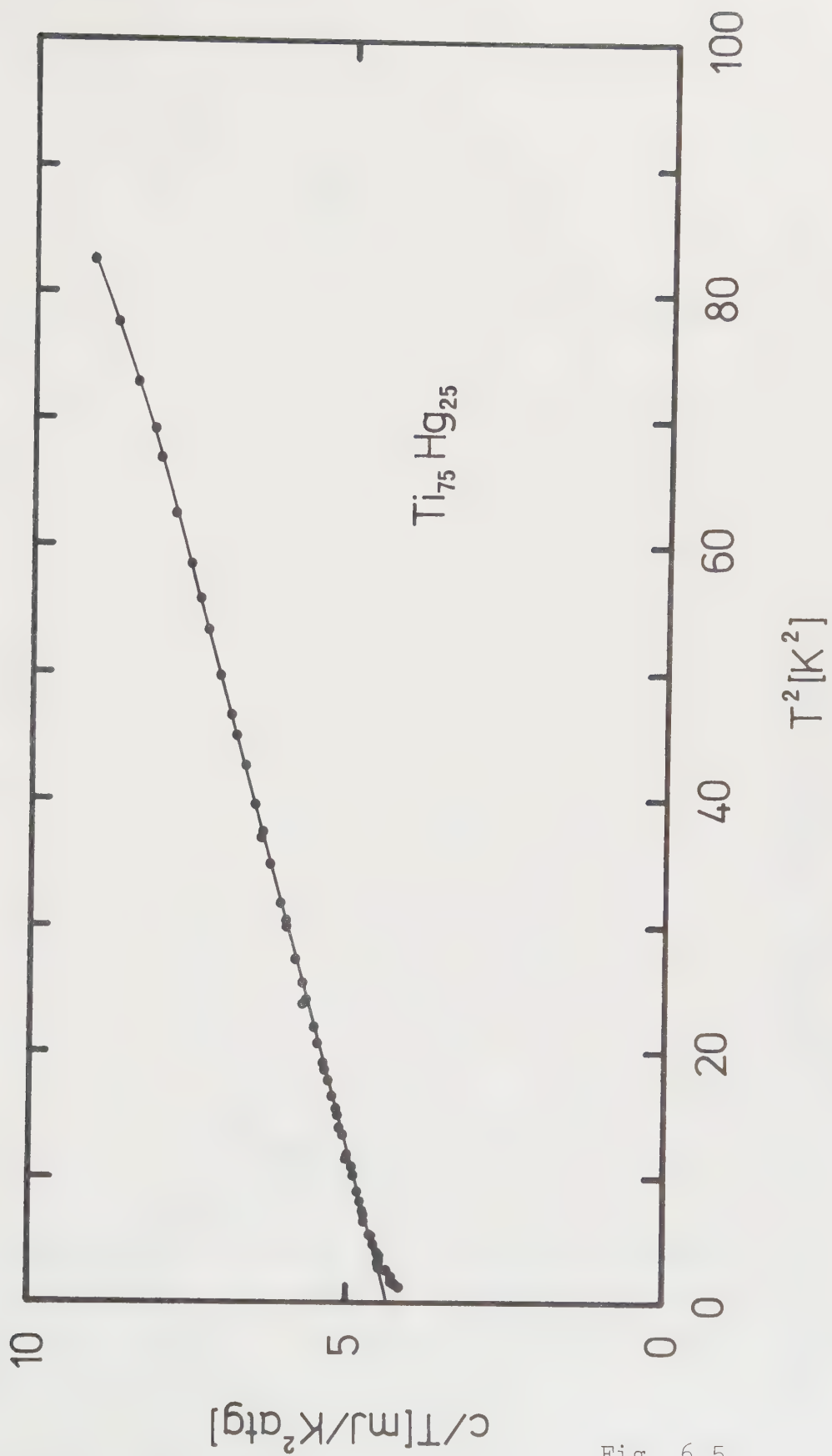


Fig. 6.5

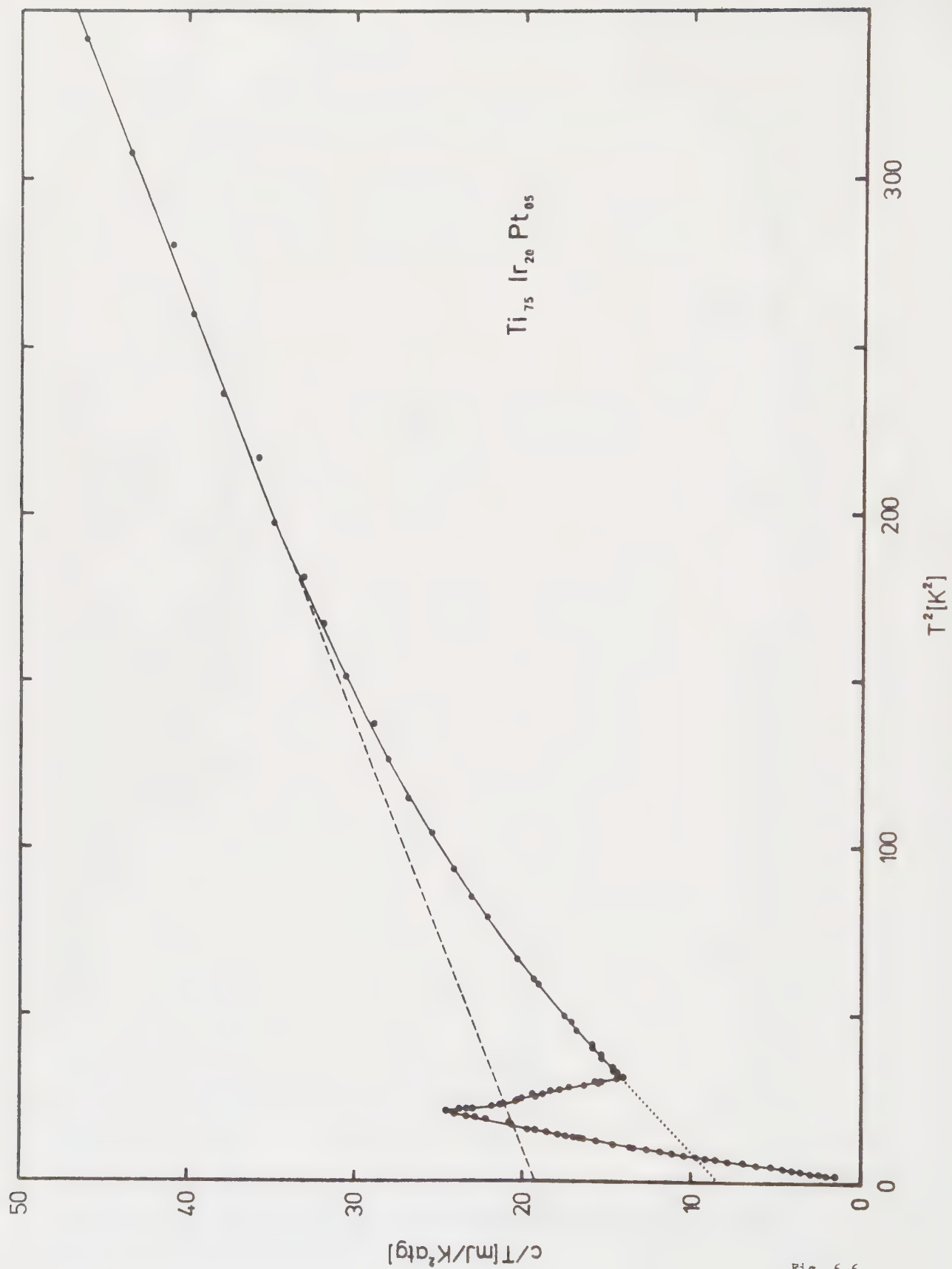


Fig. 6.6

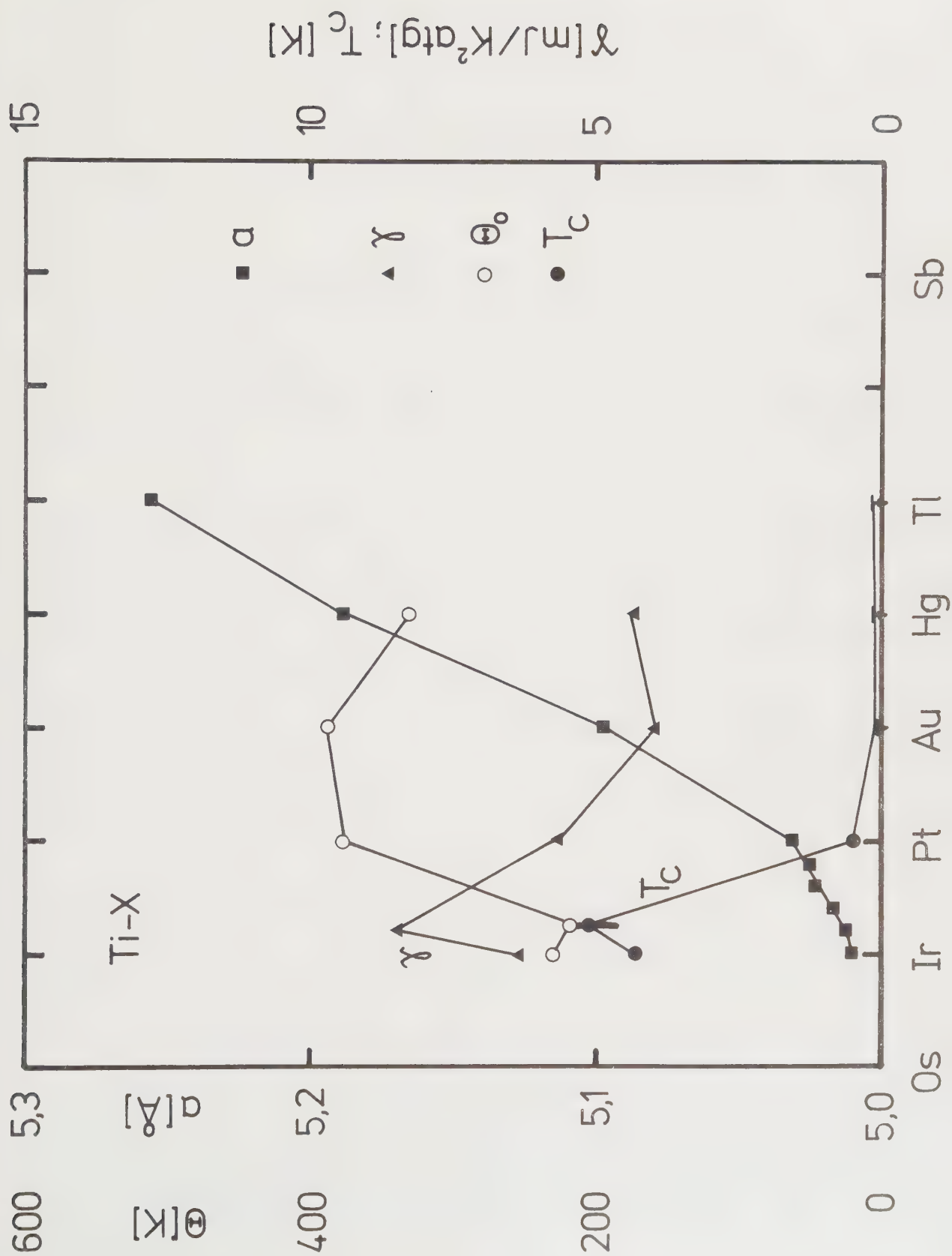


Fig. 6.7

7. Quelques systèmes du type $V_{1-x}B_x$

7.1. Introduction

Les propriétés électroniques de certains supraconducteurs du type Al_5 manifestent un comportement anormal au-dessus de la température de transition. C'est le cas entre autres de la susceptibilité magnétique des composés V_3Ga et V_3Si (Clogston 1961) et de la résistivité du Nb_3Sn (Cohen 1967). Ces composés peuvent de plus subir une transformation martensitique à basse température. Ces faits expérimentaux ont été mis en rapport avec une densité d'états électronique tourmentée au voisinage du niveau de Fermi.

Différents modèles ont été proposés : Clogston et Jaccarino (1961) ont expliqué la variation de la susceptibilité en plaçant le niveau de Fermi au sommet d'une bande d "parabolique" très étroite (~ 400 K). Sur une base plus physique, Labbé et Friedel (1966) ont calculé la densité d'états d'une chaîne linéaire d'atomes de transition et ont pu expliquer la transition martensitique comme une conséquence de la structure électronique particulière.

Cohen et al. (1967) ont remarqué que la caractéristique essentielle de ce modèle est la variation rapide de la densité d'états près du niveau de Fermi, et ont montré qu'une simple bande rectangulaire peut également expliquer la transition martensitique; leurs calculs de résistivité, de constantes élastiques et de susceptibilité sont en bon accord avec les données expérimentales.

Une hypothèse commune à ces modèles est l'existence de températures de Fermi très faibles (quelques dizaines ou centaines de degrés). C'est maintenant une supposition largement admise bien que la mesure directe de la variation de la densité d'états en fonction de l'énergie avec une résolution suffisante (10^{-3} - 10^{-2} eV) soit difficile au moyen des techniques actuelles. (Nemnonov 1970, Heiniger 1971).

Nous adoptons le point de vue suivant : si la température de Fermi est réellement de quelques dizaines de degrés, l'analyse de la chaleur spécifique doit en tenir compte; nous pouvons alors vérifier si les résultats de l'analyse raffinée sont compatibles avec les estimations provenant des autres mesures (susceptibilité en particulier).

L'objet de ce chapitre est d'étudier la variation de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi à l'aide de mesures de chaleur spécifique effectuées sur des séries d'alliages de stoechiométrie variable; de calculer la variation de la chaleur spécifique électronique en fonction de la température dans le cadre des différents modèles de structure de bande évoqués, et de mettre en évidence les anomalies qui en découlent dans les systèmes

* au sens du § 7.3.3 et non pas à celui des électrons libres.

d'alliages binaires $V_{1-x}Ga_x$ et $V_{1-x}Si_x$. Ceux-ci se prêtent particulièrement bien à ce travail en raison du large domaine d'existence de la phase Al5.

7.2. Variation de γ avec la concentration

La préparation et les analyses structurales conduites par J.L. Staudenmann ont été décrites ailleurs (Junod 1971). Les mesures de chaleur spécifique dans les composés presque stoechiométriques (Fig. 7.1 et 7.3) doivent être analysées en termes de γ et θ avec prudence car, en l'absence de champ magnétique extrêmement intense, la supraconductivité masque la partie décisive de la courbe. Fort heureusement, une des conséquences du couplage fort dans ces supraconducteurs est que la contribution électronique disparaît rapidement aux températures les plus basses (Fig. 7.1 et 7.4). θ_0 est ainsi directement mesurable dans plusieurs cas. Avec en plus les conditions de continuité de l'entropie, de la chaleur spécifique normale et de sa pente à T_c , l'extrapolation de l'état normal dans la partie supraconductrice est en général suffisamment assurée.

Dans les alliages $V_{1-x}Ga_x$, une extrapolation isentropique simple donne une valeur de la pente à l'origine (et donc de θ_0) très proche de celle qui est déduite de $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_s}{T^3}$, c_s étant la chaleur spécifique totale à l'état supraconducteur. Les deux valeurs de θ_0 ainsi estimées ne diffèrent pas de plus de 10 K.

Ce n'est pas le cas dans les alliages $V_{1-x}Si_x$. Un exemple extrême est celui du $V_{7/8}Si_{1/8}$ où une extrapolation isentropique simple (continuité de l'entropie, de la chaleur spécifique et de sa pente à T_c) peut donner $\theta_0 \sim 800$ K alors que d'après $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_s}{T^3}$, $\theta_0 = 315$ K.

Un tel désaccord signifie que la variation de la chaleur spécifique dans l'état normal est inhabituelle. Il est alors indispensable d'ajouter la condition supplémentaire $\alpha = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_s}{T^3}$ au polynôme d'extrapolation $c_n = \gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5 + \dots$. Ce type de difficultés a également été rencontré par Kunzler et al. (1966) dans le V_3Si ; ces auteurs extrapolent linéairement $c_n/T = f(T^2)$ et constatent qu'alors $S_n(T_c) \neq S_s(T_c)$.

Notons que le coefficient γ de chaleur spécifique électronique tiré de l'extrapolation dépend moins de la valeur de θ_0 qui est imposée que de l'entropie qui est bien connue. La correction la plus importante touche l'alliage stoechiométrique de V_3Si : la valeur classique de $\gamma \cong 17$ mJ/Katg, qui correspond à une température de Debye à zéro degré sans rapport avec celle tirée des mesures de vitesse du son, doit être abaissée de quelque 25 % si l'on impose la valeur réaliste $\theta_0 = 280$ K (Fig. 7.4; Brock (1969) trouve également $\theta_0 = 270$ K entre 0,3 et 2 K). L'alliage stoechiométrique a alors une densité d'états plus faible que ses voisins $V_{7/8}Si_{1/8}$ et $V_{7/4}Si_{1/4}$.

Table 7.1. : Paramètres tirés de l'analyse de la chaleur spécifique des alliages $V_{1-x}Ga_x$ et $V_{1-x}Si_x$.

$V_{82} Ga_{18}$ (biphase)	isentropique $\frac{c_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 (+\beta T^4)$	[K]	$[\frac{mJ}{K^2 \text{ atg}}]$	(de α)	(de $\frac{c_3}{T^3}$)	β	e/a
$V_{18} Ga_{12}$	isentropique $\frac{c_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 (+\beta T^4)$	9,8	13,3	326	--	(<0)	4,56
$V_{15} Ga_{15}$	isentropique $\frac{c_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4 (+\delta T^6)$	14,8	24,3 24,1	302 --	-- 292	<0	4,50
$V_{13} Ga_{17}$	isentropique $\frac{c_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 (+\beta T^4)$	12,6	16,9	310	310	(<0)	4,46
$V_{68} Ga_{32}$	directe $\frac{c_n}{T} = \gamma + \alpha T^2$	4,2	6,7	363	--	(~ 0)	4,36
$V_{80} Si_{20}$	isentropique $\frac{c_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4$	9,4	9,0	475	--	>0	4,80
$V_{16} Si_{24}$	isentropique $\Theta_0(\alpha)$ imposé $\frac{c_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4 + \delta T^6$	15,1	13,9 (15,2;600)	--	345	>0	4,76
$V_{15} Si_{25}$ (tétrag.)	isentropique $\Theta_0(\alpha)$ imposé $\frac{c_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4 + \delta T^6$	16,9	12,7 (17,1;700)	--	280	>0	4,75
$V_{74} Si_{26}$	isentropique $\Theta_0(\alpha)$ imposé $\frac{c_n}{T} = \gamma + \alpha T^2 + \beta T^4 + \delta T^6$	16,3	14,1 (16,7;800)	--	315	>0	4,74

Ceci n'est pas étonnant puisque le cristal s'est au moins partiellement transformé à 21 K. Le passage de la phase cubique à la phase tétragonale correspond théoriquement à une réduction à $4/9$ (modèle de Labbé et Friedel) ou $1/3$ (modèle RCA) de la densité d'états au niveau de Fermi.

Cette discussion nous permet de dire que dans les deux systèmes (cubiques), les propriétés électroniques passent par un extremum à la composition idéale 3:1 (Table 7.1, fig. 7.5).

Si l'on admet que le remplissage de la bande d est une fonction monotone du nombre moyen d'électrons de valence par atome, les valeurs de γ mesurées signifient que le niveau de Fermi du V_3Ga est situé très près du sommet d'une pointe de densité d'états. Ceci paraît être un hasard exceptionnel, mais Bonfante et Labbé (1972) ont montré que sous certaines conditions cette situation apporte un gain d'énergie libre, et que dans une plage de capture de l'ordre de 0,1 eV, la maille cristalline s'ajuste pour y parvenir.

Un calcul de bande rigide utilisant les données des alliages proches de la composition idéale $V_{75}Ga_{25}$ conduit à attribuer à ce pic une largeur à mi-hauteur de quelque 150 à 200 K, sans tenir compte de la correction due au couplage électron-phonon ni du brouillage de la structure fine résultant du désordre dans les alliages excédentaires en gallium.

Bien que cette approche de bande rigide soit discutable, il est réconfortant de noter que l'ordre de grandeur trouvé est en accord avec les conclusions de Clogston et al. (1961).

Notons en passant que formellement, une discussion de la largeur de bande tenant compte de l'effet du désordre et du renforcement de la chaleur spécifique électronique par les phonons peut être conduite de la façon suivante : de

$$2N(\varepsilon) d\varepsilon = dc$$

où $c \equiv e/a$, on tire

$$\Delta \varepsilon_F = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{\gamma(c)} (1+\lambda) \frac{\gamma}{\gamma_0} (r_a)$$

$1 + \lambda$ est le facteur de renforcement des phonons, avec $\lambda \lesssim 1$ dans ces alliages. Lorsque la concentration de gallium dépasse 25 %, la proportion d'atomes de vanadium dans les chaînes de la structure A 15, r_a , tombe au-dessous de 100 %. Ceci produit une réduction de γ décrite par une courbe $\frac{\gamma}{\gamma_0}(r_a)$ (Spitzli 1970). Comme $0,5 \lesssim \frac{\gamma}{\gamma_0} < 1$, les deux corrections tendent à s'annuler dans ce calcul limité à un ordre de grandeur.

Lorsque la concentration de gallium est inférieure à 25 %, un calcul réaliste ne peut pas être effectué tant que la position et les déplacements des états d du vanadium dans les sites cubiques de la structure A 15 ne sont pas connus. En fait,

on ne peut même pas affirmer que le niveau de Fermi continue à progresser dans le sens des énergies croissantes lorsque l'on ajoute des électrons (c'est-à-dire des atomes de vanadium supplémentaires).

De la comparaison de γ et de $(\partial H_{C2} / \partial T)_{T_c}$ (Wernick 1962) dans le binaire $V_{1-x}Ga_x$, il ressort que le rapport $(\partial H_{C2} / \partial T)_{T_c} / \gamma$ est minimum à la composition stoechiométrique, et varie peu. Ce rapport est théoriquement proportionnel à la résistivité à l'état normal (voir par ex. Decker 1969) et l'on s'attend effectivement à une conductivité maximum dans l'alliage stoechiométrique.

Dans le système $V_{1-x}Si_x$, le domaine d'homogénéité de la phase Al5 est moins étendu et l'on observe essentiellement une décroissance rapide de γ . Dans un modèle de bande rigide, l'intervalle d'énergie séparant $V_{36}Si_{24}$ et $V_{80}Si_{20}$ est de 100 K. Cette indication sur la largeur de bande doit être considérée comme une limite supérieure en tenant compte du manque d'information sur la densité d'états maximale dans le V_3Si cubique. Très intéressant à cet égard est le travail de Bonnerot et al. (1969) qui ont mesuré dans un échantillon de $V_{36}Si_{24}$ (cubique) une chaleur spécifique totale de $34 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ juste au-dessus de T_c (à comparer avec $20 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ dans les autres mesures publiées dans la littérature ainsi que dans ce travail). L'excès paraît être de nature électronique. Une telle sensibilité de la chaleur spécifique électronique à la composition et aux conditions de préparation — nous n'avons pas pu reproduire ce résultat — ne peut se comprendre que dans un modèle de bande étroite.

Dans chacune des deux séries d'alliages, γ et T_c sont corrélés (l'exception du $V_{35}Si_{25}$ étant liée à la transformation martensitique). L'influence de l'ordre atomique ne peut être discutée ici; nous notons seulement que la température de transition dépend peu du passé thermique de l'échantillon (Koch 1973).

Un fait expérimental reste à analyser : c'est la variation anormale de la capacité calorifique en fonction de la température. Dans le système $V_{1-x}Ga_x$, la chaleur spécifique dévie négativement de la loi $c = \gamma T + c_{\text{Debye}}(T)$, même au-dessous de $\theta/20$. Dans le système $V_{1-x}Si_x$, la chaleur spécifique normale "ondule" (Fig. 7.10)

Il est usuel, lorsque l'on sépare les contributions de chaleur spécifique, de supposer que le terme électronique est proportionnel à la température. Nous montrons dans le paragraphe suivant que cette hypothèse peut perdre sa validité déjà à des températures modérées ($< 40 \text{ K}$) dans ces alliages.

7.3. Variation de γ avec la température.

Nous passons d'abord en revue trois modèles couramment utilisés dans les Al5 afin de montrer que les anomalies de dégéné-

rescence sont à la portée de nos mesures; dans la section suivante nous tentons de les mettre en évidence expérimentalement.

7.3.1. Modèle de Labbé et Friedel, phase cubique.

Le calcul de la chaleur spécifique a été exposé par Barisic (1968). Rappelons que lorsqu'une sous-bande d est presque vide, la densité d'états pour 2 directions de spin prend la forme

$$N(\varepsilon) = 2 B \varepsilon^{-1/2}$$

L'approximation usuelle à basse température donne

$$\frac{c_0}{kQ} = \frac{\pi^2 T}{6 T_F} \quad \text{par atome.}$$

Q est le nombre d'électrons occupant la sous-bande considérée, et

$$T_F = \frac{\varepsilon_F(0)}{k} \quad \text{est la température de Fermi.}$$

La limite à haute température est $c_\infty = \frac{1}{2} k Q$.

Un calcul numérique indique que le passage du régime $c \div T$ à celui où $c = \text{cte}$ est assez rapide. (Fig. 7.6)

Définissons une température de coude T_1 , identifiable expérimentalement, telle que $c_0(T_1) = c_\infty$; alors

$$T_1 = \frac{3}{\pi^2} T_F = \frac{3}{16\pi^2 B^2 k} Q^2$$

D'après les valeurs proposées par Labbé et Friedel, T_1 devrait être de l'ordre de 10^4 K dans le $V_3\text{Si}$.

7.3.2. Modèle RCA.

Cohen et al. (1967) représentent une densité d'états variant de façon abrupte près du niveau de Fermi par

$$n(\varepsilon) = \begin{cases} N_0, & \varepsilon \geq 0 \\ \alpha_s N_0, & \varepsilon < 0 \end{cases}$$

Avec cette forme simple, il est possible d'exprimer la chaleur spécifique électronique sans approximations pour toute température:

$$\frac{c}{N_0 k^2 T} = \alpha_s \frac{\pi^2}{3} + \alpha_s \xi^2 + 2(1 - \alpha_s) \mathcal{F}_1(\xi) - \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \frac{1 + e^{-\xi}}{1 + \alpha_s e^{-\xi}}$$

où $\xi = \frac{\mathcal{E}_F(T)}{kT}$, $T_F = \frac{\mathcal{E}_F(0)}{k}$ et $\mathcal{F}_1(\xi) =$

fonction de Fermi-Dirac du 1er ordre (Rhodes 1950).

La résolution de l'équation implicite

$F = 1 - F^{\alpha_s} \exp(-\frac{T_F}{T})$ où $F = (1 + e^{-\xi})^{-1}$ donne ξ en fonction de T . (Fig. 7.6).

A basse température, la limite de cette expression mène au résultat ordinaire

$$\frac{c_0}{k Q} = \frac{\pi^2 T}{3 T_F}$$

mais à haute température le comportement dépend de α_s . Dans la limite où $\alpha = 0$ (c'est-à-dire si la densité d'états s est négligeable) on a

$$c_\infty = k Q$$

La température de coude T_1 à laquelle $c_0 = c_\infty$ est cette fois directement proportionnelle au remplissage :

$$T_1 = \frac{3}{\pi^2} T_F = \frac{3}{\pi^2 k N_0} Q$$

Cohen et al (1967) ont évalué T_F à ~ 100 K dans V_3Si , V_3Ga et Nb_3Sn ; T_1 devrait alors être de l'ordre de 30 K.

7.3.3. Bande "parabolique".

Ce modèle empirique décrit le cas où le niveau de Fermi se situe près du sommet d'un pic de densité d'états.

$$n(\mathcal{E}) = \begin{cases} N_0 \left[1 - \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \right)^2 \right] & \text{si } |\mathcal{E}| \leq \mathcal{E}_0 \\ 0 & \text{si } |\mathcal{E}| > \mathcal{E}_0 \end{cases}$$

Le résultat d'un calcul numérique est représenté dans la Fig. 7.7. La chaleur spécifique tend vers zéro à haute température car la bande est limitée en énergie; elle passe donc par un maximum à une température que nous appellerons T_1 .

A basse température, on a évidemment :

$$c_0 = \frac{\pi^2}{3} k^2 N [\varepsilon_F(0)] T$$

Lorsque le remplissage est compris entre 10 et 20 %, T_1 varie peu :

$$T_1 \sim 0,15 \text{ à } 0,20 \frac{\varepsilon_0}{k}$$

Avec $\frac{2\varepsilon_0}{k} = 300 - 400 \text{ K}$ dans le $V_3\text{Ga}$ (Clogston 1961), T_1 devrait se trouver entre 20 et 40 K.

7.3.4. Application au $V_{1-x}\text{Ga}_x$

On peut voir dans la déviation négative de la chaleur spécifique mesurée par rapport à la loi $c = \gamma T + c_{\text{Debye}}(T)$ une diminution de $\gamma(T)$, mais il faut garder à l'esprit que l'effet est faible et pourrait être également attribué à des causes phononiques. Remarquons que l'alliage Nb_3Al , qui avec un γ faible et une susceptibilité constante ne peut être soupçonné d'appartenir au groupe des supraconducteurs à bande étroite, a une chaleur spécifique qui suit exactement la loi $c = \gamma T + c_{\text{Debye}}(T)$ (Chap. 8.) Nous avons donc provisoirement séparé la contribution électronique $c_e(T) = c_{\text{tot}}(T) - c_{\text{Debye}}(\frac{\Theta}{T})$ dans $V_{1-x}\text{Ga}_x$ (Fig. 7.8)

En dépit de la marge d'erreur assez importante, on distingue le début de saturation du terme $c_e(T)$. Ces analyses cadrent bien avec un modèle de bande rigide "parabolique" ou triangulaire dans lequel le coefficient de remplissage ϱ augmente régulièrement de $V_{13}\text{Ga}_{17}$ à $V_{18}\text{Ga}_{12}$. La température caractéristique T_1 peut être évaluée (Fig. 7.8) à 25-30 K, ce qui donne une demi-largeur de bande $\frac{\varepsilon_0}{k} \cong 150 \text{ K}$.

Ce modèle prédit également que la chaleur spécifique électronique ne dépasse pas $0,36 k N_0 \varepsilon_0$ (Fig. 7.7). Comme nous avons mesuré deux échantillons de $V_{15}\text{Ga}_{15}$ qui ont des compositions légèrement différentes mais des chaleurs spécifiques essentiellement identiques, nous admettons que le niveau de Fermi du $V_3\text{Ga}$ est très proche du sommet de la courbe de densité d'états. Il s'ensuit (Fig. 7.8) que le maximum expérimental de chaleur spécifique est $\sim 500 \text{ mJ/K atg}$, ce qui donne une estimation indépendante de $\frac{\varepsilon_0}{k} \cong 9 \frac{c_{\text{max}}}{\gamma} = 180 \text{ K}$.

Toutes ces estimations recoupent celle trouvée au § 7.2 sous l'hypothèse d'une bande rigide; mais nous insistons sur le fait que si les mesures présentées ne contredisent pas le concept de température de dégénérescence très basse, elles n'excluent pas

non plus la possibilité que des effets de dispersion anormaux régissant la contribution calorifique du réseau soient à l'origine des déviations mentionnées.

7.3.5. Application au $V_{1-x}Si_x$

Ici une information intéressante est apportée par le fait que la chaleur spécifique totale de $V_{16}Si_{24}$, $V_{15}Si_{25}$ et $V_{14}Si_{26}$ suit de très près une loi en $c = c_\infty + \alpha T^3$ (Fig. 7.9)

Ceci implique qu'au-dessus de T_C la contribution électronique a atteint le régime asymptotique "haute température" d'après les modèles RCA ou Labbé et Friedel. La pente des graphiques $c = f(T^3)$ est alors une mesure de θ ($T > T_C$); il est remarquable qu'elle soit pratiquement la même pour les trois concentrations. Cela signifie que les températures de Debye, différentes d'un échantillon à l'autre au zéro absolu (Table 7.1), tendent vers une même valeur lorsque la structure fine de la densité d'états est "brouillée" par la distribution de Fermi ($T \sim T_F$).

La fig. 7.9 permet d'évaluer c_∞ à 190-200 mJ/K atg et α à 0,028-0,029 mJ/K⁴ atg ($\theta \rightarrow 400$ K).

Connaissant γ et c_∞ on peut déterminer la température de coude T_1 (13 à 14 K) et en déduire les autres paramètres caractérisant les modèles (table 7.2).

Cohen (RCA)		Labbé - Friedel	
T_F	45 K	T_F	45 K
Q	0,03 el./at. de V	Q	0,06 el./at. de V
N_0	7,8 el./eV at. de V	B^2	0,06 eV ⁻¹
		$2\varepsilon_m = \frac{Z^2}{4\pi^2 B}$	6,8 eV

Table 7.2. : Température de Fermi T_F , coefficient de remplissage Q , densité d'états électroniques N_0 (ici pour 2 directions de spin) et largeur de bande $2\varepsilon_m$ dans $V_{16}Si_{24}$ et $V_{14}Si_{26}$. (Les différences entre ces deux échantillons ne sont pas significatives ici).

La figure 7.10 montre l'évolution de la chaleur spécifique électronique recalculée à partir de ces données dans chaque modèle. Il est clair qu'elle peut expliquer l'ondulation de la chaleur spécifique totale normale extrapolée.

Les deux modèles donnent une description satisfaisante de la chaleur spécifique électronique, qui est en fait assez peu sensible aux détails d'une structure de bande. Seul l'ensemble des résultats d'une série d'échantillons qui présenteraient chacun un remplissage différent permettrait de trancher en faveur du modèle le plus adéquat, en se basant par exemple sur la corrélation entre Q et T_1 (§ 7.3.1 - 7.3.3). Malheureusement, dans nos échantillons de $V_{1-x}Si_x$ les valeurs de c_∞ sont très voisines lorsqu'elles sont mesurables; donc aucune variation systématique du remplissage n'apparaît.

En réalité, l'analyse effectuée n'est pas absolument correcte puisque nous ne tenons pas compte de la variation de $\Theta(T)$ en évaluant c_∞ . La correction à apporter ferait apparaître un remplissage plus faible dans le $V_{35}Si_{25}$ que dans $V_{74}Si_{26}$ et $V_{76}Si_{24}$ ce qui est cohérent avec le fait que l'alliage $V_{75}Si_{25}$ se transforme.

Nous ne cherchons pas ici à répondre à la question de la véritable forme de la bande électronique du V_3Si ou du V_3Ga . En fait, les conclusions tirées de l'étude d'une série d'alliages seront toujours indirectes et dans le cas présent, deux facteurs au moins apportent des limitations sérieuses : aux concentrations $x > 25\%$, le désordre sur les chaînes de vanadium modifie la structure électronique, tandis que lorsque $x < 25\%$, l'hybridisation due aux états d'en-dehors des chaînes élargit la bande.

En dépit de cette incertitude, nous pensons que la chaleur spécifique de ces alliages doit être interprétée en tenant compte de la présence du bord d'une bande tout près du niveau de Fermi.

Dans le V_3Si , les mesures confirment qualitativement les conséquences du modèle de Labbé et Friedel ou du modèle RCA. Dans le V_3Ga , le niveau de Fermi se trouve au milieu d'une bande dont nous évaluons la largeur à 300 - 400 K, en accord avec les suggestions primitives de Clogston et Jaccarino. Dans les deux cas, des températures de dégénérescence exceptionnellement basses sont au moins compatibles avec l'expérience.

7.4. Variation de la température de Debye.

Dans les alliages $V_{75\pm1}Si_{25\pm1}$, nous avons trouvé une température de Debye décroissante lorsque $T \rightarrow 0$, la valeur la plus basse étant atteinte par l'échantillon stoechiométrique ($\theta_0 \approx 280$ K). Ceci est en accord qualitatif avec les mesures de vitesse du son dans un monocristal de V_3Si (Testardi 1967).

Dans le système $V_{1-x}Ga_x$, la température de Debye est constante ou légèrement décroissante lorsque $T \rightarrow 0$ selon la part que l'on attribue aux effets de dégénérescence électronique. La vitesse du son, mesurée dans un polycristal de V_3Ga (Testardi 1967)

diminue également, mais très peu ($- 0,3 \%$), entre 30 et 4 K.

La variation de $\Theta(T)$ dans ces alliages, anormale au sens de Blackman, est donc corrélée avec la variation des constantes élastiques. Elle caractérise l'instabilité de ces composés.

7.5. Couplage fort

Dans la Fig. 7.11, nous avons porté le logarithme de la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur en fonction de l'inverse de la température pour trois échantillons exempts de phase normale à $T = 0$ (voir fig. 7.2 et 7.4), soit $V_{73}Ga_{27}$, $V_{75}Ga_{25}$ et $V_{76}Si_{24}$. Au-dessous de $0,4 T_c$, on peut considérer que $\gamma(T)$ est constant et les graphiques sont normalement rectilignes. La contribution phononique soustraite est celle obtenue par extrapolation isentropique et $\Theta(T)$ est encore proche de sa limite Θ .

Cet échantillonnage confirme que V_3Si et V_3Ga sont des supraconducteurs à couplage fort (Table 7.3).

Alliage	A	B	T_c/Θ_0
$V_{76}Si_{24}$	9 ± 1	$1,6 \pm 0,05$	0,044
$V_{75}Ga_{25}$	$9,5 \pm 2$	$1,7 \pm 0,05$	0,050
$V_{73}Ga_{27}$	10 ± 1	$1,7 \pm 0,05$	0,041
BCS	8,5	1,44	$\rightarrow 0$

Table 7.3 : Analyse des courbes semi-logarithmiques de la Fig. 7.11:
 $C_{es} = A \gamma T_c \exp(-BT_c/T)$, $2,5 \leq T_c/T \leq 6$.

La discontinuité de la chaleur spécifique à T_c , qui dépend également du couplage, est difficilement utilisable dans les $V_{1-x}Ga_x$ en raison de la largeur des transitions; dans $V_{1-x}Si_x$ il faut choisir un modèle pour la normaliser, γ n'ayant pas la même valeur à $T = 0$ et à $T = T_c$. Nous ne pouvons donner qu'une évaluation grossière du saut :

$$\frac{\Delta_c}{\gamma T_c} = 2,2 \pm 0,3 \text{ dans le } V_3Ga \text{ et } \frac{\Delta_c}{T_c \gamma(T_c)} = 2,5 \pm 0,5 \text{ ds. } V_{74}Si_{26} \text{ (} V_3Si \text{ cubique)}$$

Au sujet de ce dernier chiffre, il est à noter que seul Δ_c est une mesure expérimentale, $\gamma(T_c)$ étant calculé.

Dans le cadre du modèle de Labbé et Friedel, de telles valeurs de la discontinuité à T_c impliquent que T_c ne dépend plus du remplissage de la bande ou de la densité d'états.

Le paramètre de couplage électron-phonon λ , tiré de la formule de McMillan avec $\mu^* = 0,18$, atteint dans V_3Ga une des valeurs les plus élevées parmi les alliages de structure Al_5 : $\lambda = 1,2$. Ce chiffre permet d'évaluer la densité d'états nue à 2,3 états/eV·spin ou 3,1 états/eV spin V. L'accord numérique avec la densité d'états calculée à partir des données de temps de relaxation (RMN), soit 41 états/Ry spin V ou 3,0 états/eV spin V, est excellent (Fradin 1973).

Le paramètre de couplage peut être en principe évalué indépendamment par une mesure de chaleur spécifique à haute température ($T > \Theta_D$). (Knapp 1973). Le terme électronique n'est alors plus renormalisé par les phonons; mais l'importance des termes anharmoniques du réseau et la variation de la densité d'états avec la température rendent la détermination de $N_{sb}(\xi_F)$ délicate. Knapp et Jones estiment $\lambda = 0,64 \pm 0,3$ et donnent comme limite extrême $\lambda \leq 1,3$ dans un échantillon de V_3Ga où $\gamma(0) = 20 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$, donc physiquement différent du nôtre.

Dans le V_3Si enfin, une indication indépendante sur la force du couplage a été donnée par les mesures d'effet tunnel (Hauser 1966) : $2\Delta/k T_c = 3,8$ (BCS : 3,52).

Il n'existe malheureusement pas d'expression théorique simple reliant les quantités λ , $2\Delta(0)/kT_c$ et $\Delta_c(T_c)/\gamma T_c$. Les relations empiriques de Kimura et al. (1971) font correspondre à une bande interdite de $3,8 kT_c$ une discontinuité de chaleur spécifique de $1,9 \gamma T_c$, donc inférieure à nos résultats expérimentaux. La mesure d'effet tunnel est toutefois limitée à la surface de l'échantillon et la valeur de la bande interdite ainsi définie est probablement une limite inférieure.

7.6. Le pseudo-binaire $(V_{1-x}Cr_x)_{75}Si_{25}$.

V_3Si et Cr_3Si sont mutuellement solubles (Pyatkova 1971). La mesure de la chaleur spécifique dans les concentrations ternaires a été entreprise dans le but d'étudier la forme de la bande d du V_3Si , l'adjonction de Cr étant considérée comme un moyen de faire varier le remplissage de la bande; en cela ces mesures complètent celles qui ont été effectuées sur les alliages de $V_{1-x}Si_x$ de stoechiométrie variable.

Si le V_3Si est le prototype des supraconducteurs à bande étroite, le Cr_3Si présente des propriétés opposées : densité d'états faible, température de Debye très élevée, absence de supraconductivité, faible variation de γ en fonction de la stoechiométrie dans le binaire $Cr_{1-x}Si_x$ (Flukiger 1971). Depuis les calculs APW (Mattheiss 1965) on interprète ces propriétés en disant que les électrons supplémentaires du chrome remplissent totalement le pic de densité d'états et repoussent le niveau de Fermi dans un minimum.

Alliage	x	$\gamma \left[\frac{\text{mJ}}{\text{K}^2 \text{atg}} \right]$	$T_c [\text{K}]$	$\theta_0 [\text{K}]$
Cr ₇₅ Si ₂₅	1	2,75	< 1,2	650 ± 100
V ₂₅ Cr ₅₀ Si ₂₅	0,67	2,33	< 1,2	650 ± 100
V ₃₇₅ Cr ₃₇₅ Si ₂₅₀	0,50	1,80	< 1,2	650 ± 100
V ₅₃ Cr ₂₂ Si ₂₅	0,30	2,81	≤ 1,2	630 ± 30
V ₆₀ Cr ₁₅ Si ₂₅	0,20	6,1	6,5	545 ± 30

Table 7.4 : Coefficient de chaleur spécifique électronique, température critique et température de Debye dans les alliages $(V_{1-x}Cr_x)_{75}Si_{25}$.

Il était donc intéressant de suivre progressivement cette évolution dans le pseudo-binaire $(V_{1-x}Cr_x)_3Si$. En fait, les mesures de chaleur spécifique (Fig. 7.12, table 7.4) montrent que ce système se divise en deux parties de comportement différent. (Fig. 7.13). Dans le domaine riche en vanadium ($x < 0,3$), γ et T_c diminuent rapidement. Avec 0,2 électrons par atome, le pic de densité d'états (probablement déformé) est rempli et on passe dans le second domaine, riche en chrome. La variation de γ y est faible et T_c n'est plus mesurable. En termes de densité d'états, le niveau de Fermi est alors dans un plateau d'une largeur de 0,5 eV au moins. Le léger minimum de γ dans l'alliage $V_{1,5}Cr_{1,5}Si$ peut être considéré comme une conséquence du désordre maximum sur les chaînes de la structure Al₅.

L'étude simultanée de la susceptibilité magnétique et du Knight shift par Surikov et al (1972; Fig. 7.14) a permis de préciser que la bande d est totalement remplie lorsque $x = 0,3$. A ce point correspond une anomalie du Knight shift. Rappelons que la densité d'états d contribue négativement au déplacement de Knight (Clogston 1962) :

$$\begin{aligned}
 K_V &= K_s + K_{orb} + K_d(T) \\
 &= \alpha' \chi_s + \beta' \chi_{orb} + \gamma' \chi_d(T) \\
 \alpha' &> 0 ; \beta' > 0 ; \gamma' < 0
 \end{aligned}$$

Le changement de pente de K_V en fonction de x en $x = 0,3$ correspond donc à l'extrémité de la bande d. En même temps, la susceptibilité de spin, évaluée au moyen d'un diagramme $K_V = f(\chi)$, tombe à sa valeur la plus faible.

Puisque la composante χ_d de la susceptibilité a pu être séparée dans le V_3Si , il est intéressant de la comparer avec

la valeur calculée à partir de la chaleur spécifique. Clogston et al (1962) donnent $\chi - \chi_{\text{orb}} = 200 \text{ à } 260 \times 10^{-6} \text{ uem/atg} \approx \chi_d$. En tenant compte d'une renormalisation de la chaleur spécifique $(1+\lambda)$ de l'ordre de 2 dans le V_3Si (d'après la formule de McMillan) on trouve $\chi_d^{\text{cs}} \lesssim 100 \times 10^{-6} \text{ uem/atg}$. Il faut donc admettre que le renforcement coulombien de la susceptibilité dans le V_3Si est important (cf. V_3Au , § IV.4).

Il en va de même pour le V_3Ga : $\gamma = 24,1 \text{ mJ/k}^2\text{atg}$, $\lambda \approx 1,2$, $\chi_d^{\text{cs}} = 150 \text{ uem/atg}$, $\chi - \chi_{\text{orb}} = 260 \text{ à } 320 \text{ uem/atg}$ (Clogston 1962). Comme le renforcement coulombien va lui-même dépendre de la température dans une bande étroite, il est compréhensible que la température de Fermi déterminée à partir des mesures de susceptibilité en fonction de la température ne soit qu'en accord qualitatif avec les autres estimations (vitesse du son, résistivité). Ce désaccord devrait être plus réduit dans les alliages Nb_3X où l'on s'attend à trouver un facteur de Stoner plus faible (§ 5.7).

7.7. Bibliographie

- S. Barisic, thèse, Orsay (1968); voir aussi Bonnerot (1969)
- M. Bonfante, J. Labbé, A theoretical justification for the singular density of states model for A-15 compounds, preprint.
- J. Bonnerot, J. Hallais, S. Barisic, J. Labbé, J. Phys. 30, 701 (1969)
- J.C.F. Brock, Solid State Comm. 7, 1789 (1969)
- A.M. Clogston, A.C. Gossard, V. Jaccarino, Y. Yafet, Phys. Rev. Lett. 9, 262 (1962).
- A.M. Clogston, V. Jaccarino, Phys. Rev. 121, 1357 (1961).
- R.W. Cohen, G.D. Cody, J.J. Halloran, Phys. Rev. Lett. 19, 840 (1967)
- D.L. Decker, H.L. Laquer, J. Appl. Phys, 40, 2817 (1969)
- R. Flukiger, F. Heiniger, A. Junod, J. Muller, P. Spitzli, J.L. Staudenmann, J. Phys. Chem. Solids 32, 459 (1971)
- F.Y. Fradin, D. Zamir, Phys. Rev. B7, 4861 (1973)
- J.J. Hauser, D.D. Bacon, W.H. Haemmerle, Phys. Rev. 151, 296 (1966)
- F. Heiniger, L. Wallden, Phys. Stat. Sol. 5, 75 (1971)
- A. Junod, J.L. Staudenmann, J. Muller, P. Spitzli, J. Low Temp. Phys. 5, 25 (1971)
- Y. Kimuro, T. Ohtsuka, Y. Yamamoto, Proc. 12th International Conf. on Low Temp. Physics, ed. par E. Kanda, Keigaku Publ. Co, Ltd., Tokyo (1971)
- G.S. Knapp, R.W. Jones, Bull. Am. Phys. Soc. 18, 327 (1973)
- C.C. Koch, J. Phys. Chem. Solids 34, 1445 (1973)
- J.E. Kunzler, J.P. Maita, H.J. Levinstein, E.J. Ryder, Phys. Rev. 143, 390 (1966)
- J. Labbé, J. Friedel, J. Phys. 27, 153, 303, 708 (1966)
- L.F. Mattheiss, Phys. Rev. 138, A112 (1965)
- S.A. Nemnonov, E.Z. Kurmaev, V.P. Belash, Phys. Stat. Sol. 39, 39 (1970)
- T.M. Pyatkova, V.I. Surikov, A.K. Shtol'ts, V.L. Zagryazhskii, P.V. Gel'd, Neorg. Mat. 10, 1755 (1971)
- P. Rhodes, Proc. Roy. Soc. A204, 396 (1950)
- P. Spitzli, R. Flukiger, F. Heiniger, A. Junod, J. Muller, J.L. Staudenmann, J. Phys. Chem. Solids 31, 1531 (1970)
- V.I. Surikov, V.I. Pryadein, A.K. Shtol'ts, A.P. Stepanov, P.V. Geld, A.F. Prekul, V.L. Zagryazhskii, Fiz. Met. & Metalloved 33, 1222 (1972).
- L.R. Testardi, T.B. Bateman, Phys. Rev. 154, 402 (1967)
- L.R. Testardi, R.R. Soden, E.S. Greiner, J.H. Wernick, V.G. Chirba, Phys. Rev. 154, 389 (1967)
- J.H. Wernick, F.J. Morin, F.S.L. Hsu, D. Dorsi, J.P. Maita, J.E. Kunzler, High Magnetic Fields, Wiley & Sons, N.Y. 1962.

Annexe Calcul de la chaleur spécifique électronique dans le modèle de bande de Cohen et al. (RCA)

Modèle : $n(\varepsilon) = \begin{cases} N_0, & \varepsilon > 0 \\ \alpha_s N_0, & \varepsilon < 0, \alpha_s \ll 1 \end{cases} \quad (\text{pour 2 dir. de spin})$

1. Déplacement du niveau de Fermi

Posons $f = f(\varepsilon, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right)}$

$$F = F(T) = f(0, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_F}{kT}\right)}$$

Le nombre total d'électrons est indépendant de la température en l'absence de transfert :

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{\infty} n f d\varepsilon = \int_{-\infty}^0 \alpha_s N_0 f d\varepsilon + \int_0^{\infty} N_0 f d\varepsilon \quad (\forall T) \\ &= \int_{-\infty}^0 \alpha_s N_0 f d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_F^0} N_0 d\varepsilon \quad (T=0) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^0 \alpha_s N_0 (f-1) d\varepsilon + \int_0^{\infty} N_0 f d\varepsilon = n = N_0 \varepsilon_F^0$$

ε_F^0 est le niveau de Fermi à $T = 0$. Effectuons une substitution :

$$x \equiv \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT} ; \quad d\varepsilon = kT dx$$

$$\varepsilon = 0 \Rightarrow x = x_0 = -\frac{\varepsilon_F}{kT} ; \quad f(x_0) = F$$

$$x_{00} \equiv -\frac{\varepsilon_F^0}{kT}$$

$$\alpha_s kT \int_{-\infty}^{x_0} (f-1) dx + kT \int_{x_0}^{\infty} f dx = -kT x_{00}$$

$$f-1 = \frac{1}{1+e^x} - 1 = -\frac{1}{1+e^{-x}} = -f(-x)$$

$$\alpha_s \int_{-\infty}^{x_0} -f(-x) dx + \int_{x_0}^{\infty} f(x) dx = -x_{00}$$

Substitution : $x' = -x$

$$-\alpha_s \int_{-x_0}^{\infty} f(x') dx' + \int_{x_0}^{\infty} f(x) dx = -x_{00}$$

Mais $\int_a^b f(x) dx = \log \frac{1+e^{-a}}{1+e^{-b}} = \log f(-b) - \log f(-a)$

$$\int_a^\infty f(x) dx = \log(1+e^{-a}) = -\log f(-a)$$

$$\Rightarrow \alpha_s \log f(x_0) - \log f(-x_0) = -x_{00}$$

$$\frac{f^{\alpha_s}(x_0)}{f(-x_0)} = e^{-x_{00}}$$

Mais $f(-x) = 1 - f(x)$ car $\frac{1}{1+e^x} + \frac{1}{1+e^{-x}} = 1 = f(x) + f(-x)$

$$\frac{f^{\alpha_s}(x_0)}{1-f(x_0)} = e^{-x_{00}} \quad \text{ou} \quad f(x_0) = 1 - f^{\alpha_s}(x_0) e^{x_{00}}$$

$$F = 1 - F^{\alpha_s} e^{-T_0/T}$$

avec $T_0 \equiv \frac{\varepsilon_F^0}{k}$

2. Discussion

a) $\alpha_s \ll 1$. A basse température, $F \rightarrow 1$. On peut approcher F par

$$F \approx 1 - e^{-T_0/T}$$

b) Pour $T' = T_0 / (1 - \alpha_s) \ln 2$, $F = \frac{1}{2}$

En effet, $\frac{1}{2} = 1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{\alpha_s} e^{-T_0/T'} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\alpha_s} e^{-T_0/T'}$

$$(1 - \alpha_s) \log 2 = T_0/T'$$

A cette température, l'expression donnée sous a) approche F à 4 % près ($T' \approx 1,4 T_0$). Le niveau de Fermi se trouve alors exactement en $\varepsilon = 0$.

c) En général, pour trouver F , il faut résoudre l'équation implicite qui converge assez rapidement si $\alpha_s \ll 1$.

Valeurs particulières : $T = 0 \Rightarrow F = 1$

$$T = \frac{T_0}{(1 - \alpha_s) \ln 2} \Rightarrow F = \frac{1}{2}$$

$$T = \infty \Rightarrow F = 0$$

3. Chaleur spécifique

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon n(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon n(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon, T)}{dT} d\varepsilon$$

Remplaçons la dérivée en T par une dérivée en ε afin de pouvoir intégrer par parties :

$$\frac{df}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}}} \right) = f^2 e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} \left(-\frac{1}{kT} \right) \left(\frac{d\varepsilon_F}{dT} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \right)$$

$$\frac{df}{d\varepsilon} = -f^2 e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}} \left(+\frac{1}{kT} \right)$$

$$\frac{df}{dT} = - \left(\frac{d\varepsilon_F}{dT} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} \right) \frac{df}{d\varepsilon}$$

$$C_V = - \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon n(\varepsilon) \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T} + \frac{d\varepsilon_F}{dT} \right) \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon$$

Expression générale, indépendante de la forme de la bande. La parenthèse peut s'écrire à partir du déplacement du niveau de Fermi.

$$F = 1 - F^{\alpha_s} e^{-T_0/T}$$

$$\frac{dF}{dT} = -\alpha_s F^{\alpha_s-1} \frac{dF}{dT} e^{-T_0/T} - F^{\alpha_s} e^{-T_0/T} \cdot \frac{T_0}{T^2}$$

$$= -F^{\alpha_s} e^{-T_0/T} \left(\frac{\alpha_s}{F} \frac{dF}{dT} + \frac{T_0}{T^2} \right) = (F-1) \left(\frac{\alpha_s}{F} \frac{dF}{dT} + \frac{T_0}{T^2} \right)$$

$$\frac{dF}{dT} \left(1 - (F-1) \frac{\alpha_s}{F} \right) = (F-1) \frac{T_0}{T^2}$$

$$\frac{dF}{dT} = \frac{F-1}{1 - \alpha_s + \frac{\alpha_s}{F}} \frac{T_0}{T^2}$$

(particulier à la forme de la bande)

D'autre part

$$\frac{dF}{dT} = F^2 \left(\frac{1}{F} - 1 \right) \frac{1}{kT} \left(\frac{d\varepsilon_F}{dT} - \frac{\varepsilon_F}{T} \right) \quad ; \quad \frac{1}{F} - 1 = e^{-\varepsilon_F/kT} = \frac{1-F}{F}$$

$$\frac{d\varepsilon_F}{dT} - \frac{\varepsilon_F}{T} = \frac{kT}{F(1-F)} \frac{dF}{dT} \quad (\text{toujours valable})$$

$$\frac{d\varepsilon_F}{dT} - \frac{\varepsilon_F}{T} = \frac{kT}{F(1-F)} \cdot \frac{F-1}{1-\alpha_s + \frac{\alpha_s}{F}} \cdot \frac{T_0}{T^2} = - \frac{kT}{F(1-\alpha_s + \frac{\alpha_s}{F})} \cdot \frac{T_0}{T^2}$$

$$\boxed{\frac{d\varepsilon_F}{dT} - \frac{\varepsilon_F}{T} = - \frac{k}{F - \alpha_s F + \alpha_s} \cdot \frac{T_0}{T}}$$

Remplaçons alors dans c_v (que nous abrégons c) :

$$\begin{aligned} c &= - \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon n(\varepsilon) \left(\frac{\varepsilon}{T} - \frac{\varepsilon_F}{T} + \frac{d\varepsilon_F}{dT} \right) \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon n(\varepsilon) \left(-\frac{\varepsilon}{T} + \frac{kT_0}{(F + \alpha_s - \alpha_s F)T} \right) \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon \\ &= -\frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} n(\varepsilon) \varepsilon^2 \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon + \frac{kT_0}{(F + \alpha_s - \alpha_s F)T} \int_{-\infty}^{\infty} n(\varepsilon) \varepsilon \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon \\ &= -\frac{\alpha_s N_0}{T} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon - \frac{(1-\alpha_s)N_0}{T} \int_0^{\infty} \varepsilon^2 \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon + \\ &\quad + \frac{\alpha_s N_0 kT_0}{(F + \alpha_s - \alpha_s F)T} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon + \frac{(1-\alpha_s)N_0 kT_0}{(F + \alpha_s - \alpha_s F)T} \int_0^{\infty} \varepsilon \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon \end{aligned}$$

Il faut calculer les intégrales

$$(1) \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon ; (2) \int_0^{\infty} \varepsilon^2 \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon ; (3) \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon ; (4) \int_0^{\infty} \varepsilon \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon$$

Commençons par (3) :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon &= \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon + \varepsilon_F \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{df}{dx} dx + \varepsilon_F \int_1^0 df = 0 - \varepsilon_F = \boxed{-\varepsilon_F} \end{aligned}$$

car df/dx est une fonction symétrique, paire et x est une fonction symétrique impaire.

Passons à (4) :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \varepsilon \frac{df}{d\varepsilon} d\varepsilon &= \underbrace{\varepsilon f}_0^{\infty} - \int_0^{\infty} f d\varepsilon \quad \left(\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \varepsilon f(\varepsilon) = 0 \right) \\ &= -kT \int_{-\varepsilon_F/kT}^{\infty} f(x) dx = -kT \ln \frac{1 + e^{\varepsilon_F/kT}}{1 + e^{-\infty}} = kT \ln(1 + e^{\varepsilon_F/kT}) \end{aligned}$$

$$\boxed{= kT \ln(1-F)} \quad \text{car } 1-F = 1 - \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon_F/kT}} = \frac{1}{e^{\varepsilon_F/kT} + 1}$$

Passons à (1) :

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 \frac{d\mathcal{F}}{d\varepsilon} d\varepsilon &= \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_F)^2 \frac{d\mathcal{F}}{d\varepsilon} d\varepsilon + \underbrace{2\varepsilon_F \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \frac{d\mathcal{F}}{d\varepsilon} d\varepsilon}_{-\varepsilon_F} - \underbrace{\varepsilon_F^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathcal{F}}{d\varepsilon} d\varepsilon}_{\mathcal{F}(\infty) - \mathcal{F}(-\infty) = -1} \\
 &= k^2 T^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{d\mathcal{F}}{dx} dx - 2\varepsilon_F^2 + \varepsilon_F^2 \\
 &= k^2 T^2 \int_{-\infty}^0 x^2 \frac{d\mathcal{F}}{dx} dx + k^2 T^2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{d\mathcal{F}}{dx} dx - \varepsilon_F^2 \\
 &= -k^2 T^2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{d\mathcal{F}(-x)}{dx} dx + k^2 T^2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{d\mathcal{F}(x)}{dx} dx - \varepsilon_F^2 = \dots
 \end{aligned}$$

Mais $\mathcal{F}(-x) = \frac{1}{1+e^{-x}} = 1 - \mathcal{F}(+x)$

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathcal{F}(-x)}{dx} &= - \frac{d\mathcal{F}(x)}{dx} \\
 \dots &= 2k^2 T^2 \int_0^{\infty} x^2 \frac{d\mathcal{F}(x)}{dx} dx - \varepsilon_F^2 \\
 &= 2k^2 T^2 \left(\underbrace{x^2 \mathcal{F} \Big|_0^{\infty}}_0 - 2 \underbrace{\int_0^{\infty} x \mathcal{F} dx}_{\int_0^{\infty} \frac{x}{1+e^{-x}} = \frac{\pi^2}{12}} \right) - \varepsilon_F^2 = \boxed{-k^2 T^2 \frac{\pi^2}{3} - \varepsilon_F^2}
 \end{aligned}$$

Passons à (2) :

$$\int_0^{\infty} \varepsilon^2 \frac{d\mathcal{F}}{d\varepsilon} d\varepsilon = \underbrace{\varepsilon^2 \mathcal{F} \Big|_0^{\infty}}_0 - 2 \int_0^{\infty} \varepsilon \mathcal{F} d\varepsilon = -2k^2 T^2 \int_0^{\infty} \frac{x dx}{1+e^{x-\xi}} = \dots$$

où $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ et $\xi = \frac{\varepsilon_F}{kT}$ $\dots = \boxed{-2k^2 T^2 \mathcal{F}_1(\xi)}$

$\mathcal{F}_1(\xi)$ est la fonction de Fermi-Dirac du 2^e ordre, tabulée par Rhodes (Proc. Roy. Soc. A204, 396(1950). Valeurs particulières :

$$\xi = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{F}_1(\xi) = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\xi \gg 1 \quad \Rightarrow \quad \mathcal{F}_1(\xi) \approx \frac{1}{2} \xi^2 + \frac{\pi^2}{6}$$

Remplaçons les intégrales (1) à (4) dans l'expression de la chaleur spécifique :

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{\alpha_s N_0}{T} \left(k^2 T^2 \frac{\pi^2}{3} - \varepsilon_F^2 \right) + \frac{(1-\alpha_s) N_0}{T} \left(2k^2 T^2 \mathcal{F}_1(\xi) \right) - \frac{\alpha_s N_0 k T_0}{(F + \alpha_s - \alpha_s F) T} \varepsilon_F + \\
 &\quad + \frac{(1-\alpha_s) N_0 k T_0}{(F + \alpha_s - \alpha_s F) T} k T \ln(1-F)
 \end{aligned}$$

$$\varepsilon_F = -kT \ln\left(\frac{1}{F} - 1\right) = kT \ln\left(\frac{F}{1-F}\right) = -kT \ln\left(\frac{1-F}{F}\right)$$

$$\xi = -\ln\left(\frac{1}{F} - 1\right) = \ln \frac{F}{1-F} = -\ln \frac{1-F}{F}$$

$$C = \alpha N_0 \left(k^2 T \frac{\pi^2}{3} + k^2 T \ln^2\left(\frac{1}{F} - 1\right) \right) + (1-\alpha) N_0 2 k^2 T \mathcal{F}_1 \ln\left(\frac{F}{1-F}\right) +$$

$$+ \frac{\alpha N_0 k T_0}{(F + \alpha_s - \alpha_s F)} k \ln\left(\frac{1-F}{F}\right) + \frac{(1-\alpha) N_0 k T_0}{(F + \alpha_s - \alpha_s F)} k \ln(1-F)$$

Mais

$$\alpha_s \ln\left(\frac{1-F}{F}\right) + (1-\alpha_s) \ln(1-F) = \alpha_s \ln\left(\frac{1-F}{F}\right) + \ln(1-F) - \alpha_s \ln(1-F) =$$

$$= \alpha_s \ln\left(\frac{1-F}{F} \cdot \frac{1}{1-F}\right) + \ln(1-F) = \alpha_s \ln\left(\frac{1}{F}\right) + \ln(1-F) = -\alpha_s \ln F + \ln(1-F)$$

$$C = \underbrace{\left(\alpha_s N_0 k^2 \frac{\pi^2}{3} \right)}_{\gamma_{\alpha_s}} T + \alpha_s k^2 N_0 \ln^2\left(\frac{1}{F} - 1\right) T + (1-\alpha) N_0 2 k^2 T \mathcal{F}_1 \left(\ln \frac{F}{1-F} \right) -$$

$$- \frac{\alpha_s N_0 k^2 T_0}{(F + \alpha_s - \alpha_s F)} \ln F + \underbrace{\frac{N_0 k^2 T_0}{F + \alpha_s - \alpha_s F} \ln(1-F)}_{C'}$$

Mais on a encore :

$$F = 1 - F \alpha_s e^{-T_0/T}; \quad 1-F = F \alpha_s e^{-T_0/T}; \quad \ln(1-F) = \alpha_s \ln F - \frac{T_0}{T}$$

les deux derniers termes deviennent :

$$-\alpha_s C' \ln F + C' \ln(1-F) = -\alpha_s C' \ln F - \alpha_s C' \ln F - C' \frac{T_0}{T} = -C' \frac{T_0}{T} =$$

$$= -\frac{N_0 k^2 T_0^2}{F + \alpha_s - \alpha_s F} \cdot \frac{1}{T}$$

$$C = \alpha_s N_0 k^2 \frac{\pi^2}{3} T + \alpha_s N_0 k^2 \ln^2\left(\frac{1}{F} - 1\right) T + 2(1-\alpha_s) N_0 k^2 \mathcal{F}_1 \left(\ln \frac{F}{1-F} \right) T - N_0 k^2 T_0^2 \frac{1}{\alpha_s + F(1-\alpha_s)} \cdot \frac{1}{T}$$

ce qui se calcule en connaissant F. En fonction de ξ on obtient :

$$-\xi = \ln\left(\frac{1}{F} - 1\right); \quad \xi = \ln\left(\frac{F}{1-F}\right); \quad F = \frac{1}{1 + e^{-\xi}};$$

$$\frac{1}{\alpha_s + F(1-\alpha_s)} = \frac{1}{\alpha_s + \frac{1-\alpha_s}{1+e^{-\xi}}} = \frac{1+e^{-\xi}}{1+\alpha_s e^{-\xi}}$$

$$(I) \quad \frac{C}{N_0 k^2 T} = \alpha_s \frac{\pi^2}{3} + \alpha_s \xi^2 + 2(1-\alpha_s) \mathcal{F}_1(\xi) - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{1+e^{-\xi}}{1+\alpha_s e^{-\xi}}$$

Autre forme avec la variable F :

$$(II) \quad \frac{C}{N_0 k^2 T} = \alpha_s \frac{\pi^2}{3} + \alpha_s (1-\alpha_s)^2 \ln^2 F + 2\alpha_s (1-\alpha_s) \ln F + 2(1-\alpha_s) \mathcal{F}_1(\xi) + \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \left[\alpha_s \frac{1}{\alpha_s + F(1-\alpha_s)} \right]$$

4. Discussion

a) Pour $\alpha_s = 1$, on a une bande uniforme $n(\mathcal{E}) = N_0$ pour tout $\mathcal{E}$.
La forme (II) donne :

$$\boxed{\frac{c}{N_0 k^2 T} = \frac{\pi^2}{3}} \quad (c = \gamma T)$$

b) Pour $\alpha_s = 0$, la chaleur spécifique doit tendre vers une valeur constante lorsque $T \rightarrow \infty$

$$\boxed{\frac{c}{N_0 k^2 T} = 2 \mathcal{F}_1(\xi) - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (1 + e^{-\xi})} = 2 \mathcal{F}_1(\ln(e^{\xi} - 1)) - \frac{x^2}{1 - e^{-x}}$$

A basse température :

$$\frac{T}{T_0} \ll 1, \quad \xi = \frac{\mathcal{E}_F}{kT} \gg 1; \quad \mathcal{F}_1(\xi) \approx S_1(\xi) \equiv \frac{1}{2} \xi^2 + \frac{1}{6} \pi^2; \quad \xi \approx \frac{T_0}{T}$$

$$\underline{\underline{\frac{c}{N_0 k^2 T} \approx \frac{1}{3} \pi^2 + \xi^2 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 (1 + e^{-\xi}) \approx \frac{1}{3} \pi^2 + \xi^2 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \approx \frac{1}{3} \pi^2}}$$

A haute température :

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow \xi \rightarrow -\infty \quad \text{car}$$

$$F = 1 - e^{-T_0/T} \rightarrow 0, \quad T \rightarrow \infty \quad \text{et}$$

$$F = \frac{1}{1 + e^{-\mathcal{E}_F/kT}} \quad \text{donc} \quad e^{-\mathcal{E}_F/kT} \rightarrow \infty \quad \text{et} \quad \xi = \frac{\mathcal{E}_F}{kT} \rightarrow -\infty$$

$$\text{Si } \xi \ll 0, \quad \mathcal{F}_1(\xi) \approx e^{\xi}$$

$$\frac{c}{N_0 k^2} = 2 \mathcal{F}_1(\xi) T - \frac{T_0^2}{FT}; \quad F = 1 - \left(1 - \frac{T_0}{T} + \frac{1}{2} \frac{T_0^2}{T^2} - \dots\right) \approx \frac{T_0}{T};$$

$$e^{\xi} = e^{\mathcal{E}_F/kT} = \frac{F}{1-F} \approx \frac{T_0/T}{1 - T_0/T}$$

$$\frac{c}{N_0 k^2} = 2T \frac{T_0/T}{1 - T_0/T} - \frac{T_0^2}{T} \frac{T}{T_0} = \frac{2T_0}{1 - T_0/T} - T_0 \approx T_0$$

$$\underline{\underline{c \approx N_0 k^2 T_0 = kQ}} \quad (2 \text{ degrés de liberté})$$

$$\text{où } Q \equiv \int_0^{\mathcal{E}_F} n(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = N_0 \mathcal{E}_F = N_0 k T_0$$

c) α_s quelconque, limite à basse température.

$$\xi \rightarrow \infty; \quad \mathcal{F}_1(\xi) \approx \frac{1}{6} \pi^2 + \frac{1}{2} \xi^2; \quad \xi \approx \frac{T_0}{T}$$

$$\underline{\underline{\frac{c}{N_0 k^2 T} \approx \alpha_s \frac{\pi^2}{3} + \alpha_s \xi^2 + 2(1-\alpha_s) \cdot \frac{1}{6} \pi^2 + 2(1-\alpha_s) \cdot \frac{1}{2} \xi^2 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{1+e^{-\xi}}{1+\alpha_s e^{-\xi}} \approx \frac{1}{3} \pi^2 + \xi^2 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \approx \frac{1}{3} \pi^2}}}$$

$$\approx \frac{1}{1+e^{-\xi}(1-\alpha_s)}$$

Légende des figures.

- Fig. 7.1 Chaleur spécifique des échantillons de $V_{1-x}Ga_x$. Les points mesurés dans l'état supraconducteur ne sont pas représentés.
- Fig. 7.2 Chaleur spécifique d'échantillons de $V_{1-x}Ga_x$ au-dessous de 2,5 K. La température n'est pas assez basse pour que la contribution électronique disparaisse dans $V_{78}Ga_{22}$ ($T_c = 9,8$ K).
- Fig. 7.3 Chaleur spécifique des échantillons de $V_{1-x}Si_x$. Noter l'effet de la transition martensitique dans $V_{75}Si_{25}$.
- Fig. 7.4 Chaleur spécifique des échantillons de $V_{1-x}Si_x$ presque stoechiométriques au-dessous de 3 K. $V_{74}Si_{26}$ et $V_{75}Si_{25}$, proches de la limite du domaine d'homogénéité, présentent un terme linéaire résiduel attribué à une fraction parasite normale.
- Fig. 7.5 Température critique T_c , coefficient de chaleur spécifique électronique γ et température de Debye θ_0 à $T = 0$ en fonction de la concentration électronique dans les alliages $V_{1-x}Ga_x$ et $V_{1-x}Si_x$.
- Fig. 7.6 Chaleur spécifique électronique dans l'état normal selon les modèles de Labbé et Friedel (courbe d) et de Cohen (courbe c : $\alpha_s = 0$; courbe b : $\alpha_s = 0,1$; courbe a : $\alpha_s = 1$, limite classique).
- Fig. 7.7 Chaleur spécifique électronique dans un modèle de bande "parabolique".
- Fig. 7.8 Contribution électronique à la chaleur spécifique dans les alliages $V_{1-x}Ga_x$.
- Fig. 7.9 Chaleur spécifique totale en fonction du cube de la température au-dessus de T_c (ou T_m) dans les alliages $V_{1-x}Si_x$.
- Fig. 7.10 Courbe a : chaleur spécifique du $V_{76}Si_{24}$ mesurée. L'ondulation de la chaleur spécifique extrapolée (courbe b) est mise en rapport avec la variation du terme électronique calculé dans les modèles de Labbé et Friedel (courbe c) et RCA (courbe d, $\alpha_s = 0$).
- Fig. 7.11 Logarithme de la chaleur spécifique électronique réduite dans l'état supraconducteur en fonction de l'inverse de la température réduite dans $V_{73}Ga_{27}$, $V_{75}Ga_{25}$ et $V_{76}Si_{24}$.
- Fig. 7.12 Chaleur spécifique des alliages $(V_{1-x}Cr_x)_{75}Si_{25}$.
a et b
- Fig. 7.13 Température critique T_c et coefficient de chaleur spécifique électronique γ portés en fonction du nombre moyen d'électrons de valence par atome dans le pseudo-binaire $(V_{1-x}Cr_x)_{75}Si_{25}$.
- Fig. 7.14 Susceptibilité magnétique totale (χ_{300}), orbitale (χ_{orb}) et de spin (χ_{sp}) à température ambiante, Knight shift K_V et température critique T_c selon Surikov et al. (loc.cit.) dans le système $(V_{1-x}Cr_x)_3Si$.

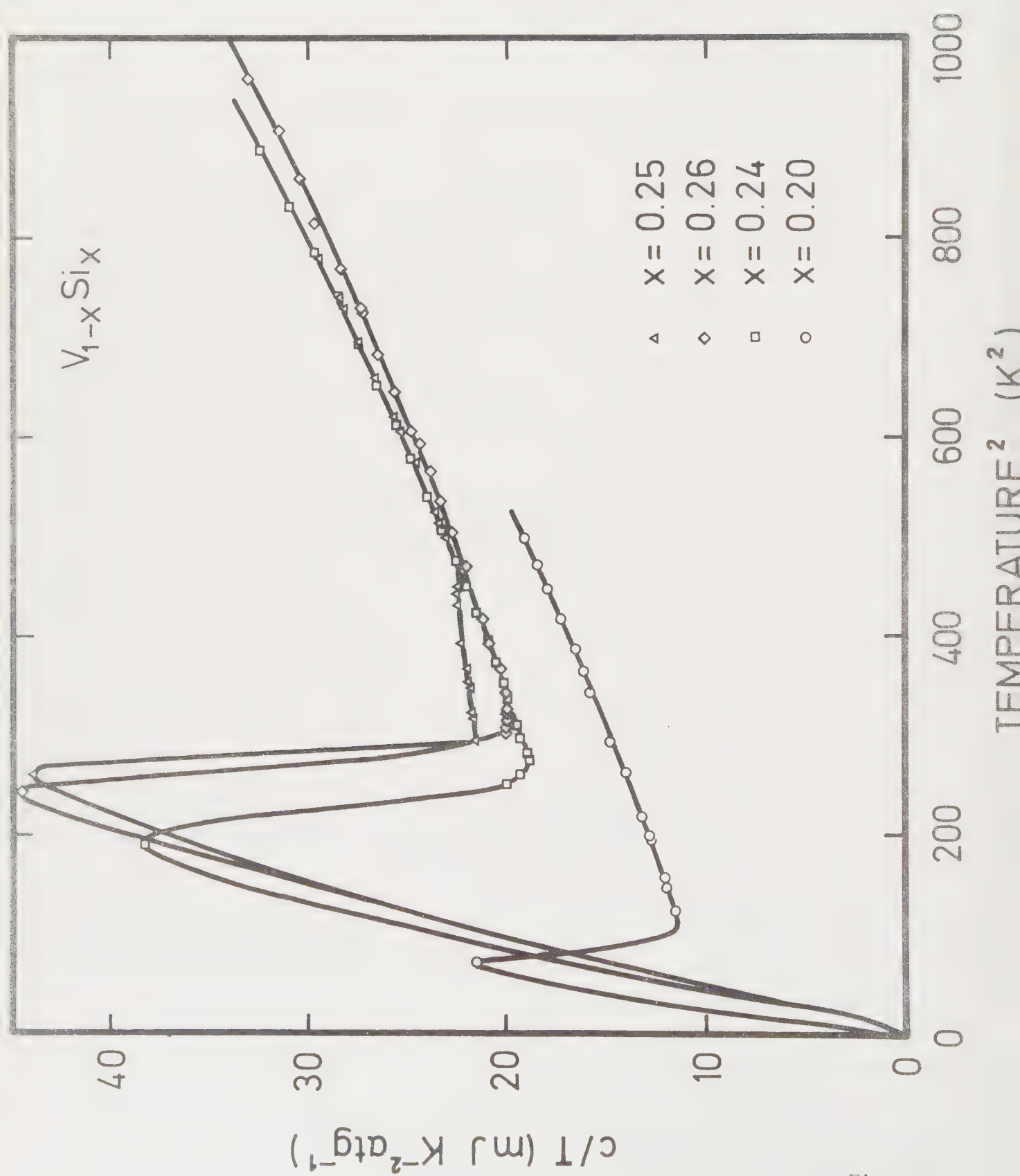


Fig. 7.1

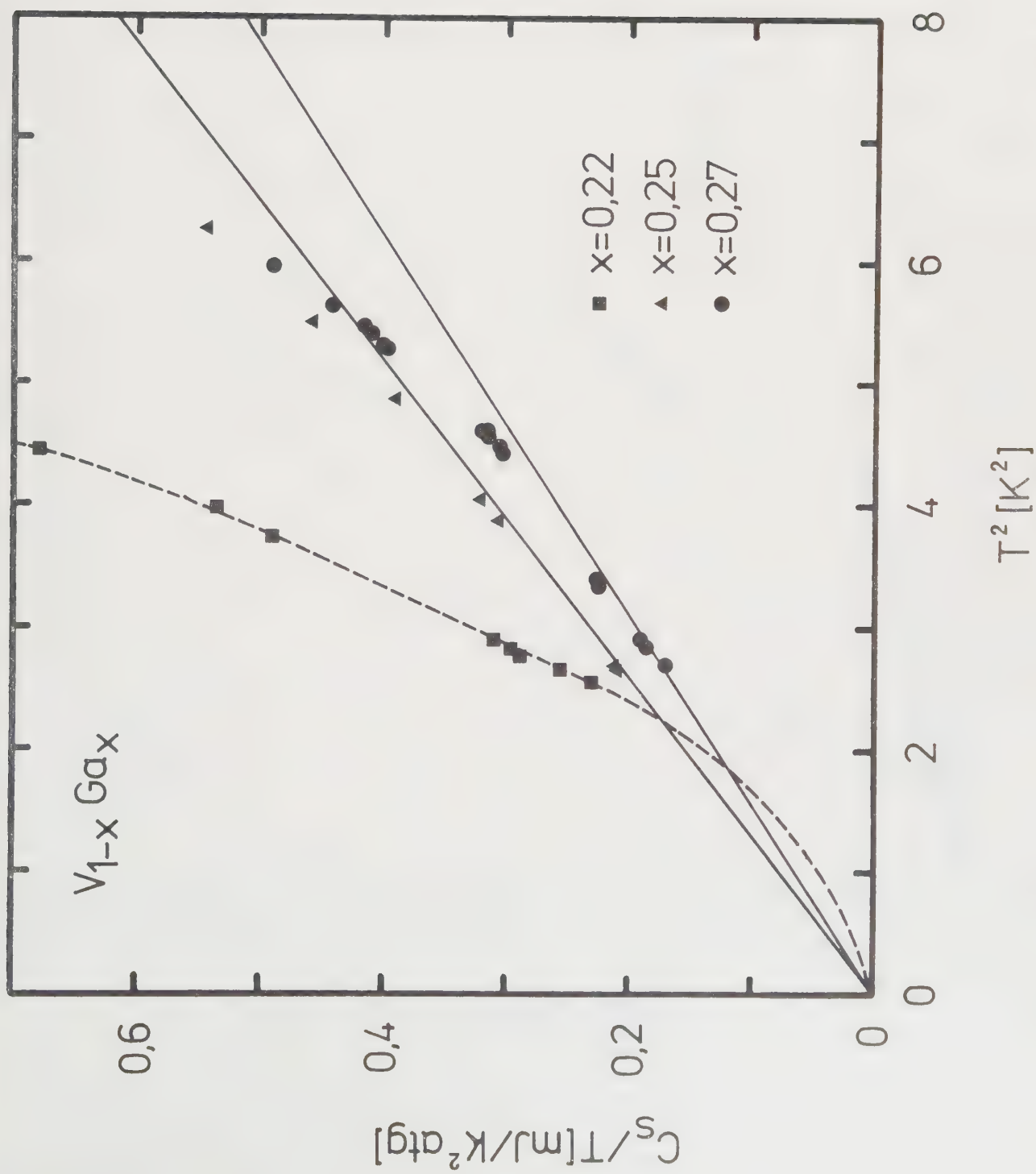


Fig. 7.11

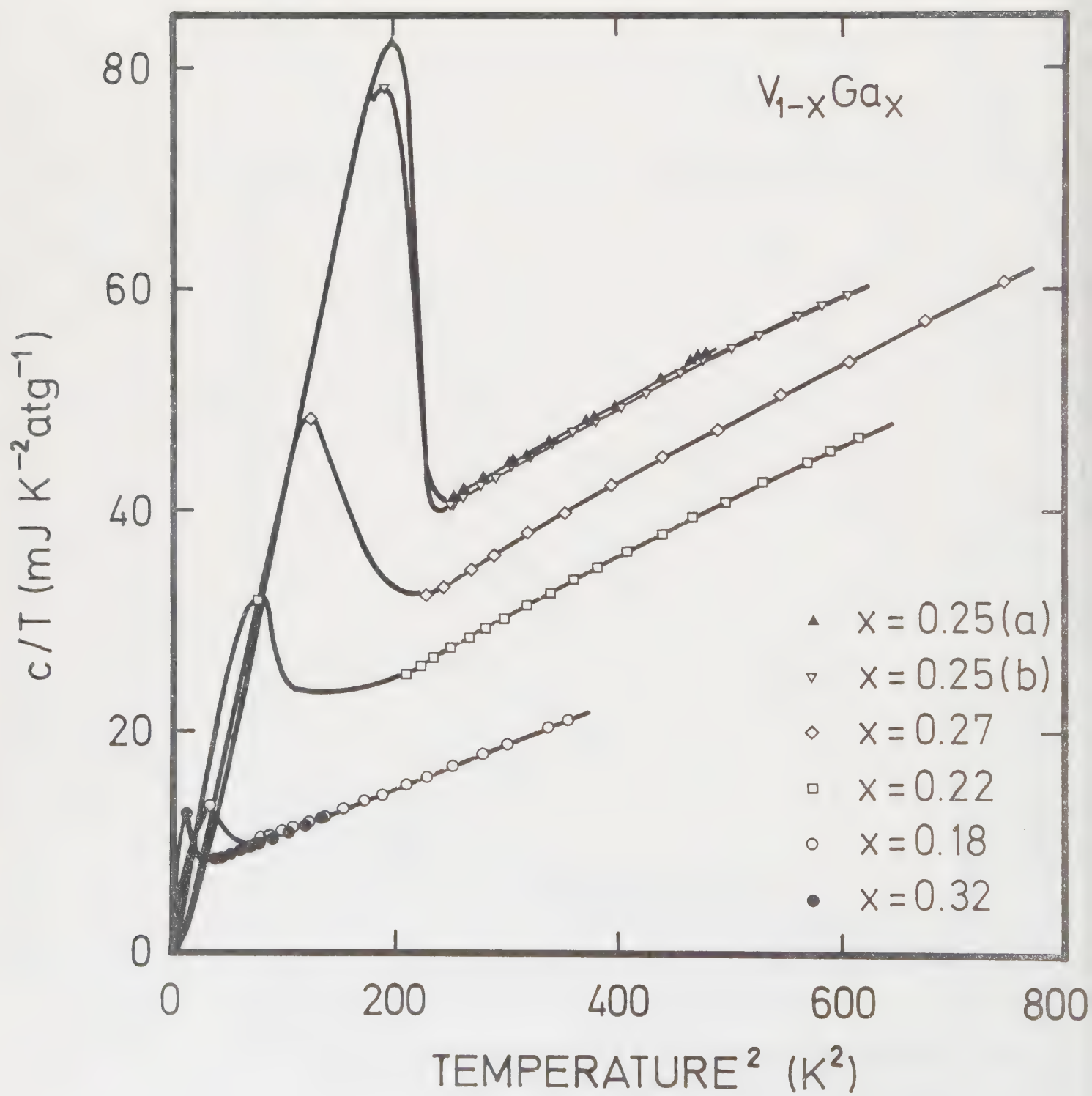


Fig. 7.3

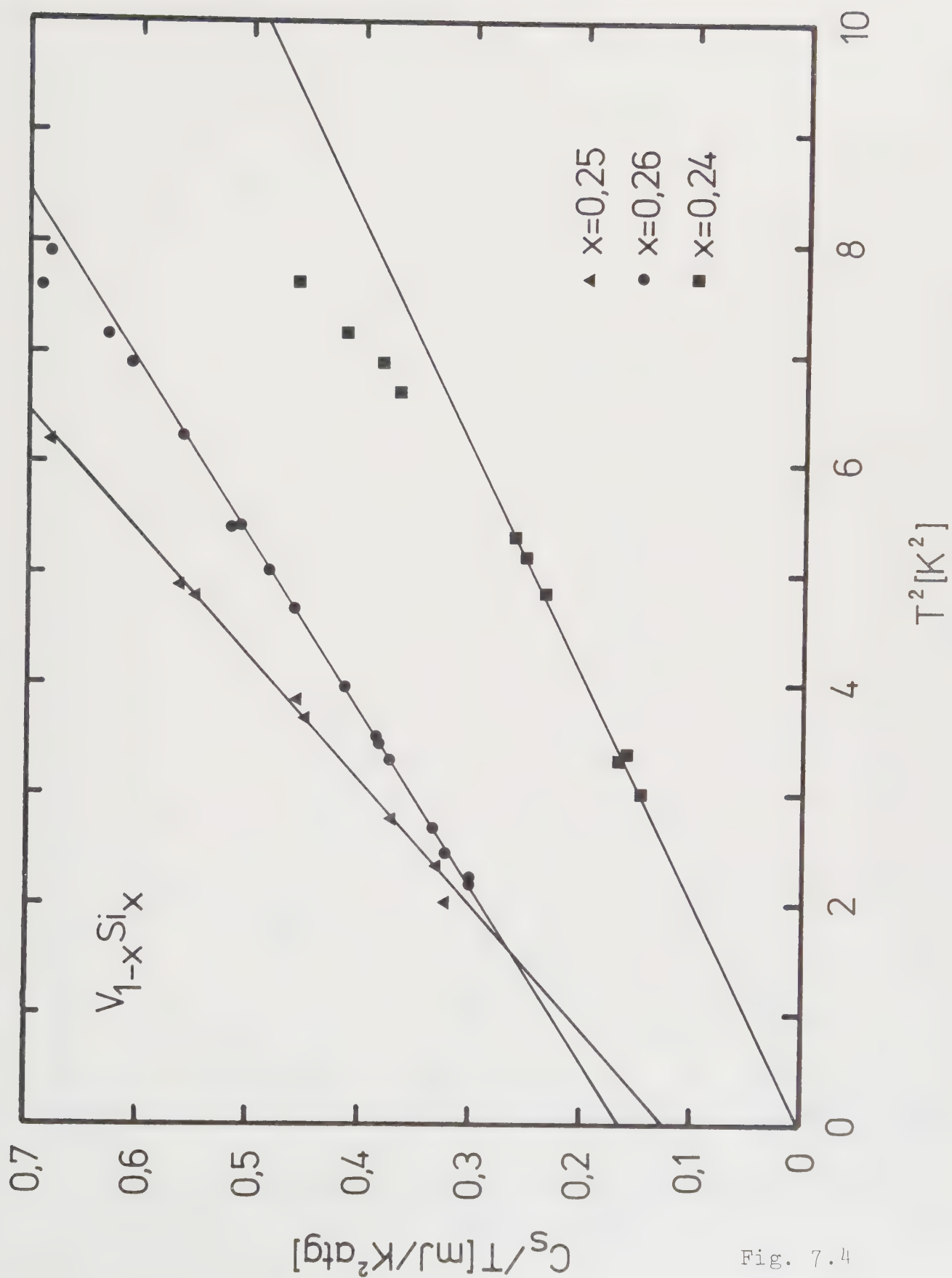


Fig. 7.4

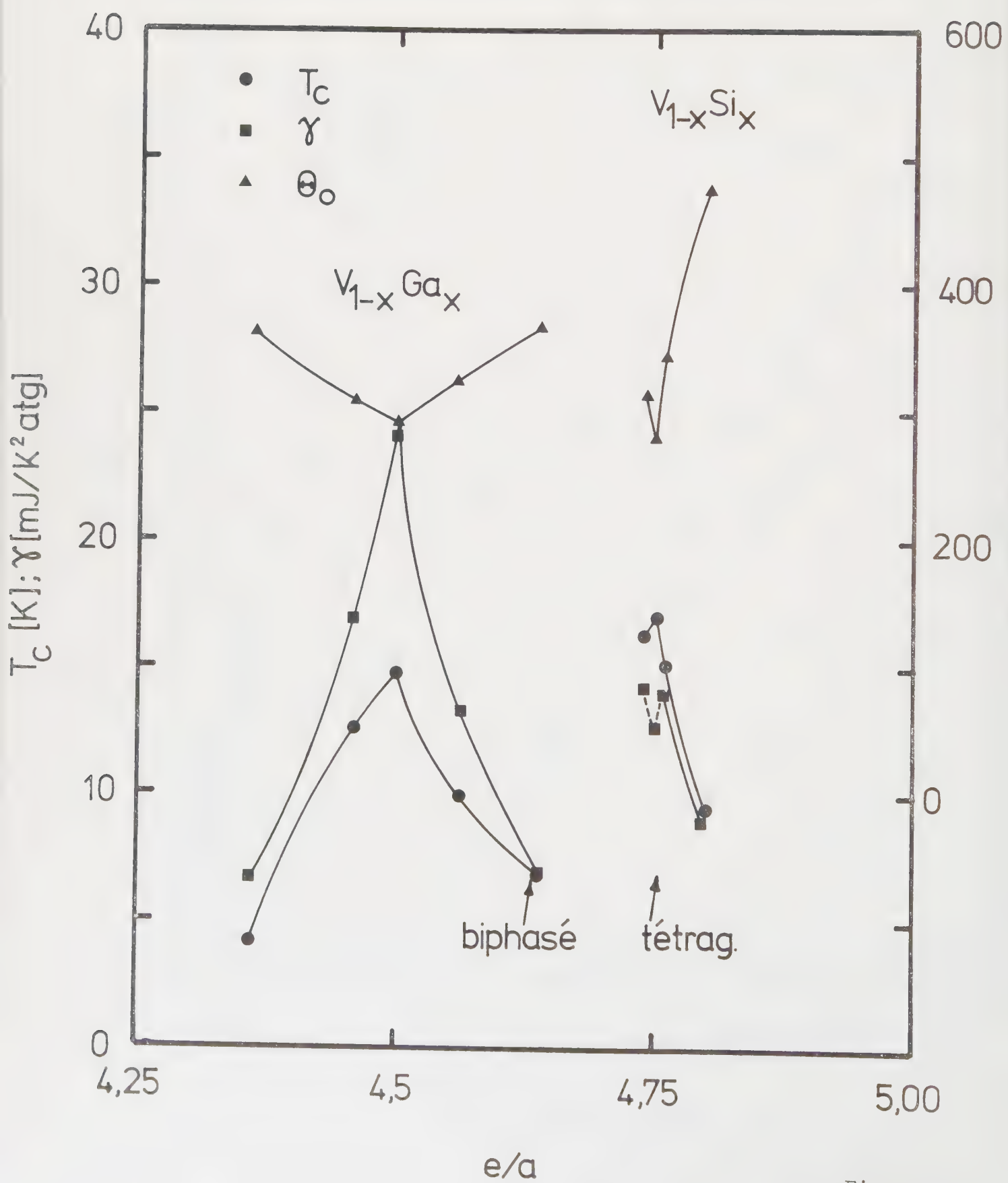


Fig. 7.5

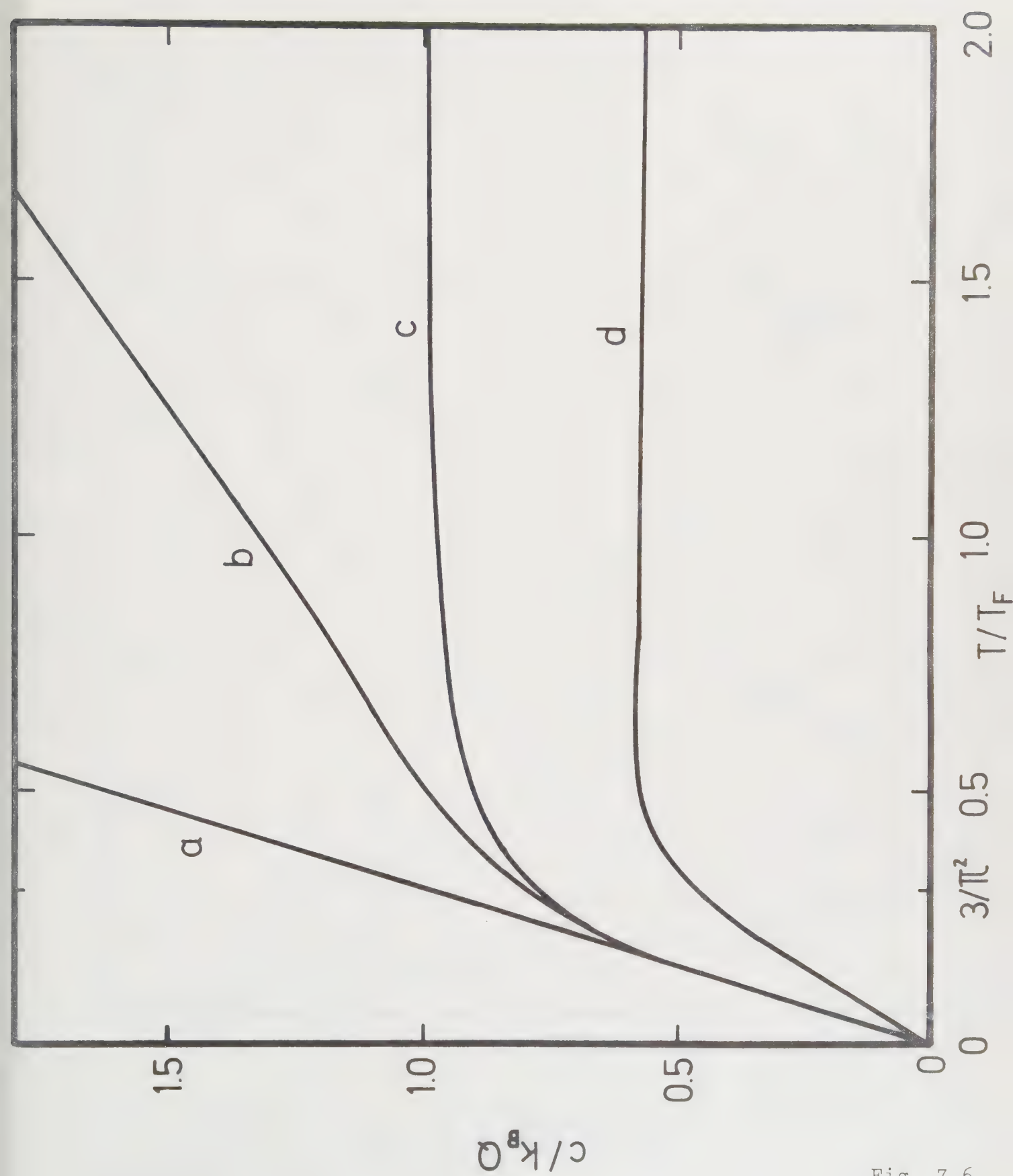


Fig. 7.6

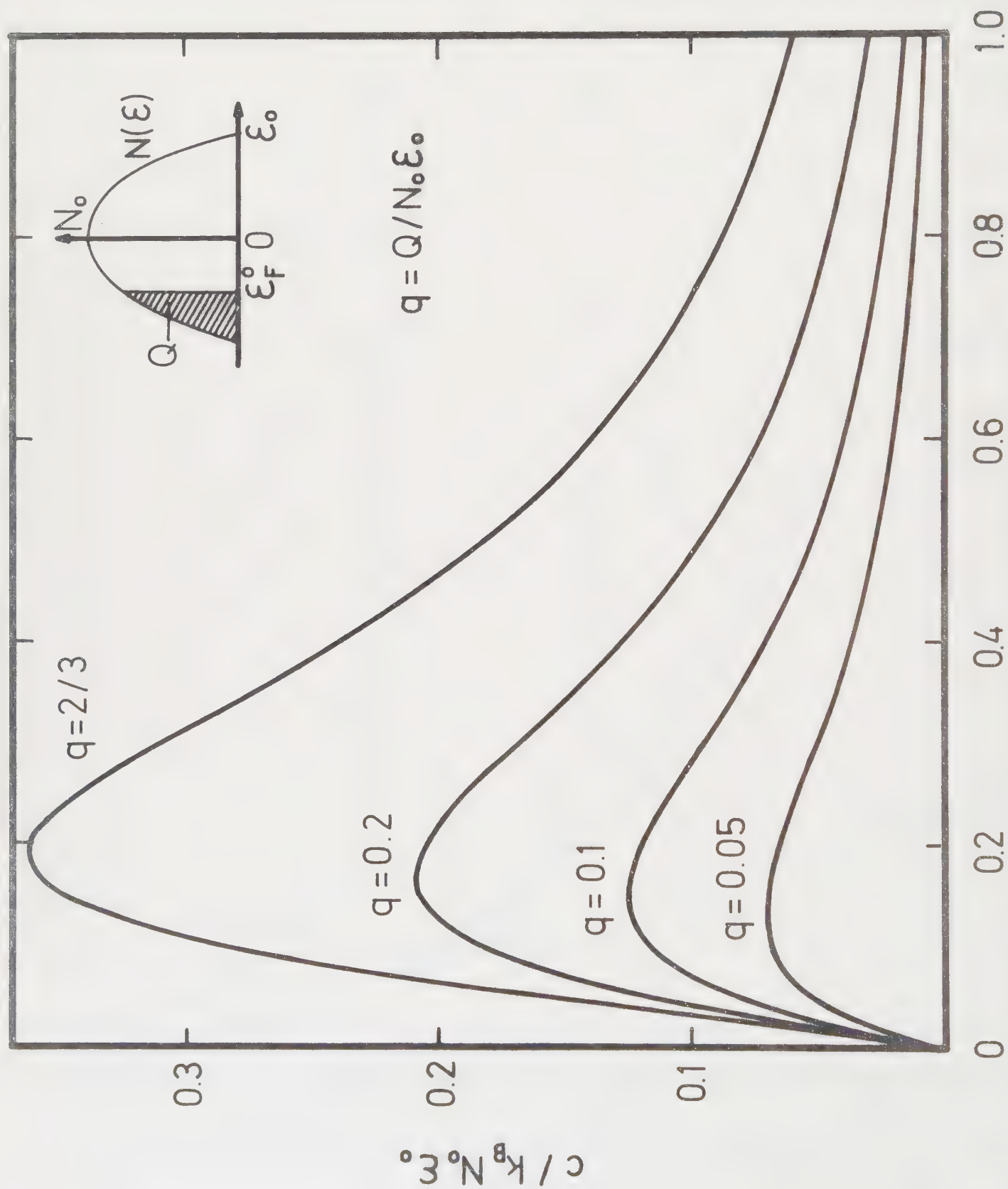


Fig. 7.7

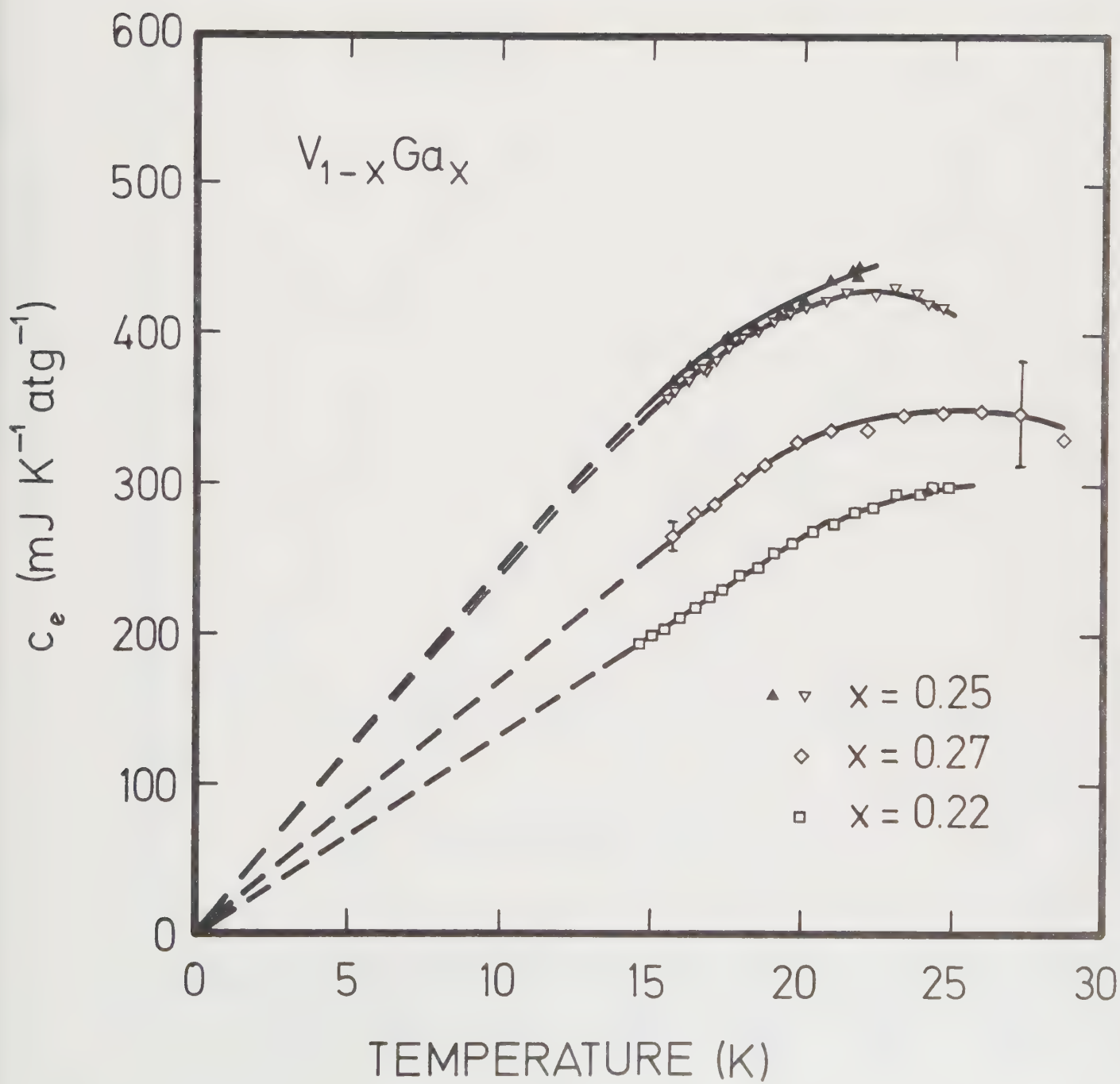


Fig. 7.8

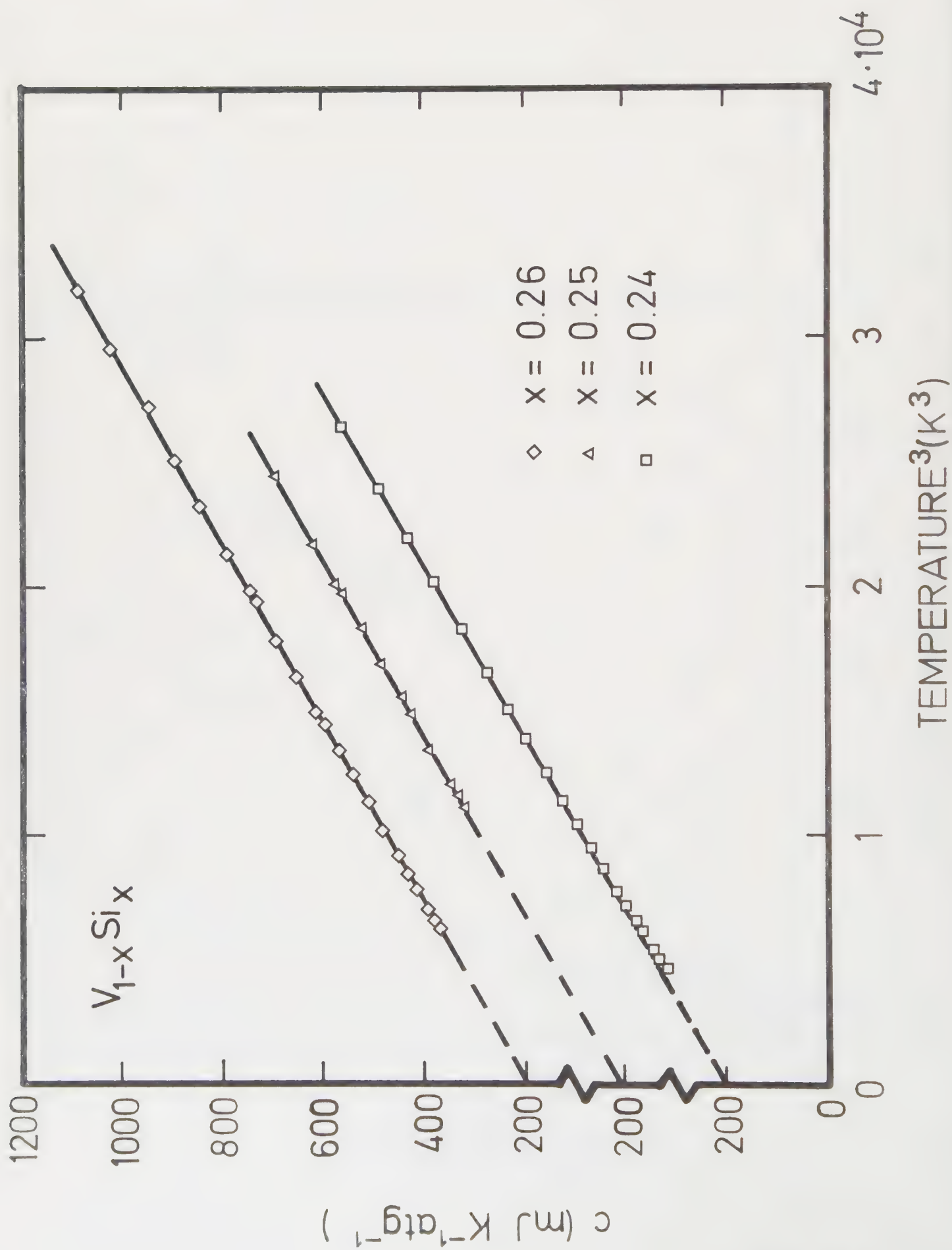


Fig. 7.9

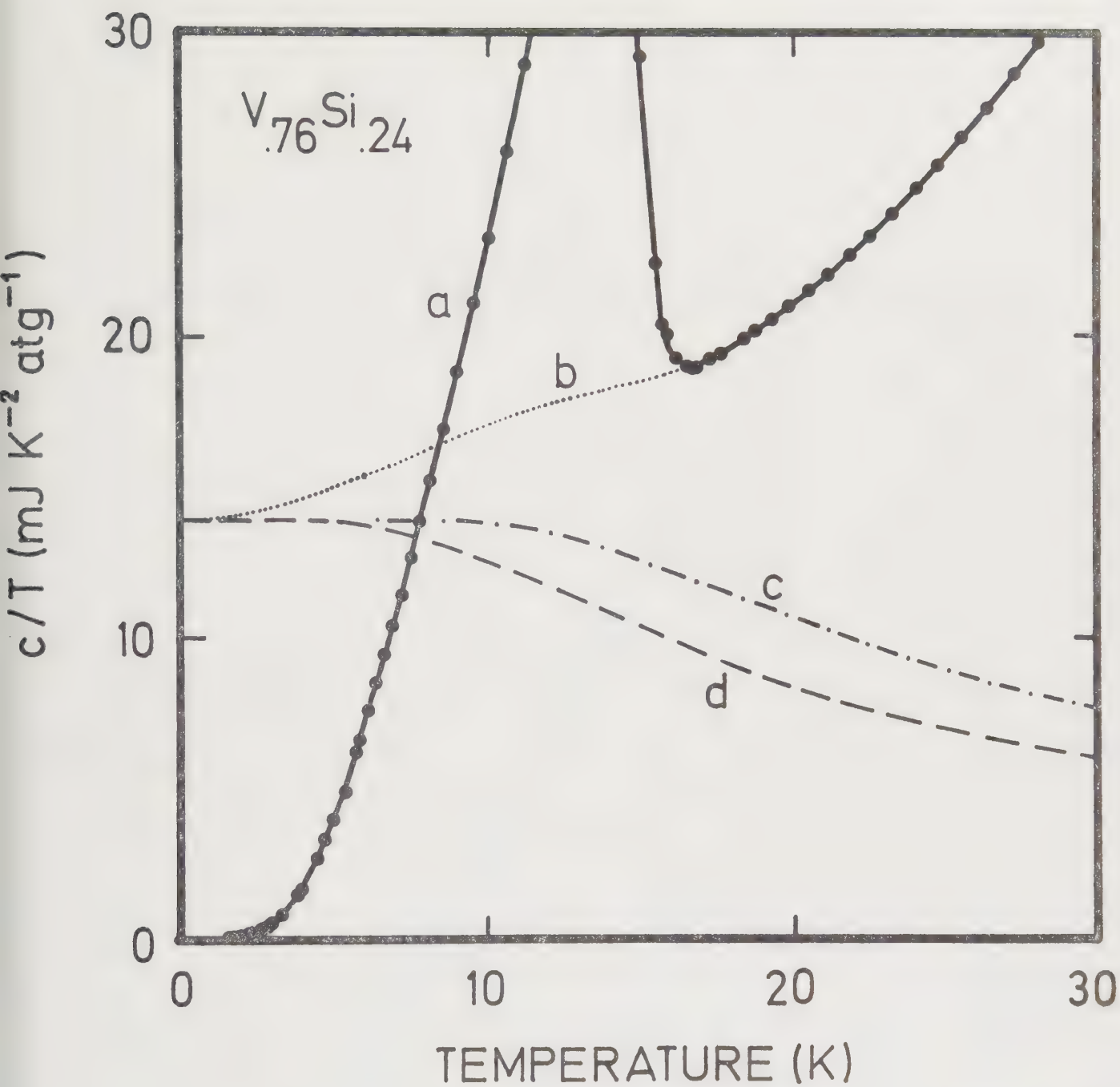


Fig. 7.10

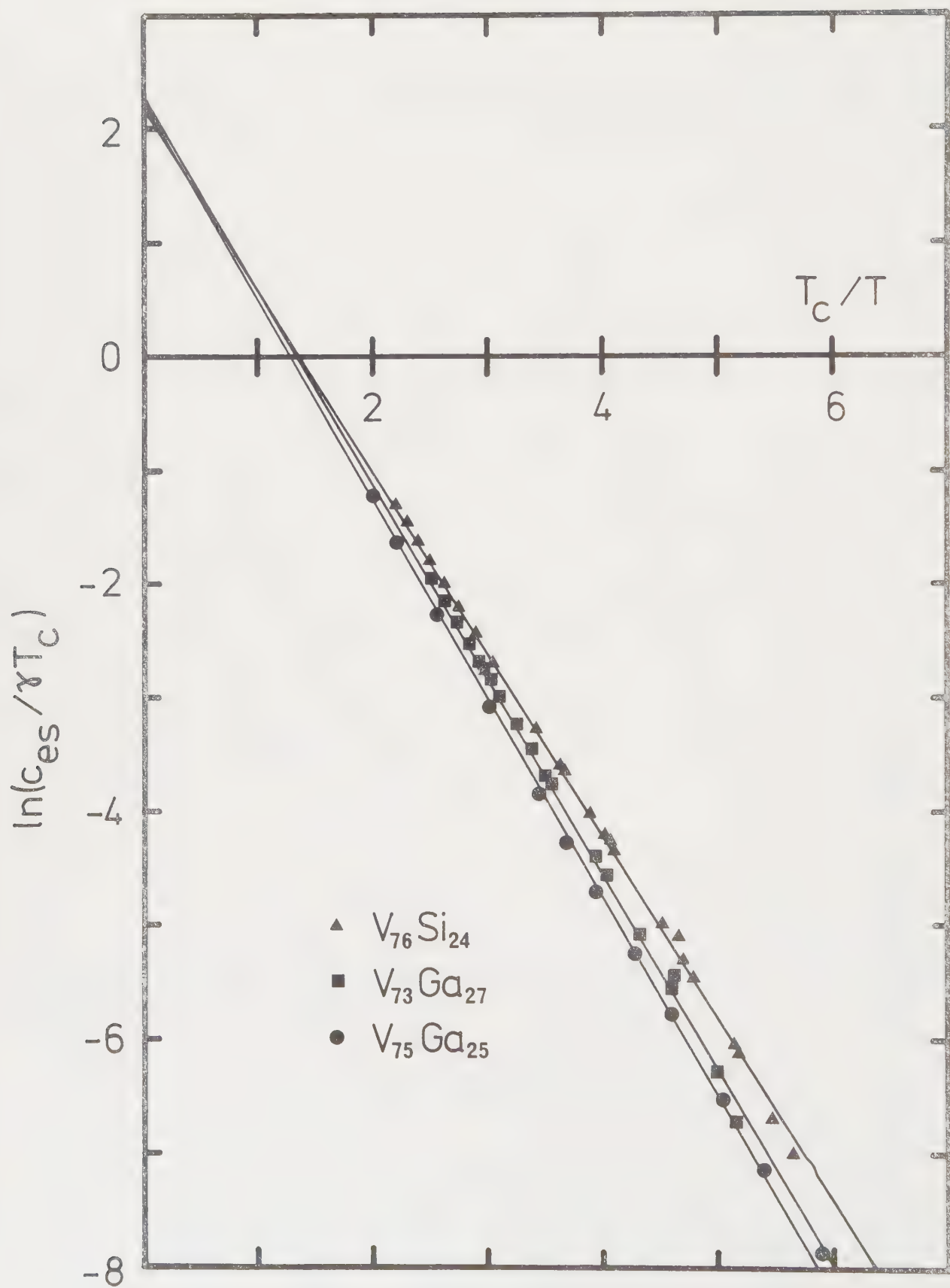


Fig. 7.11

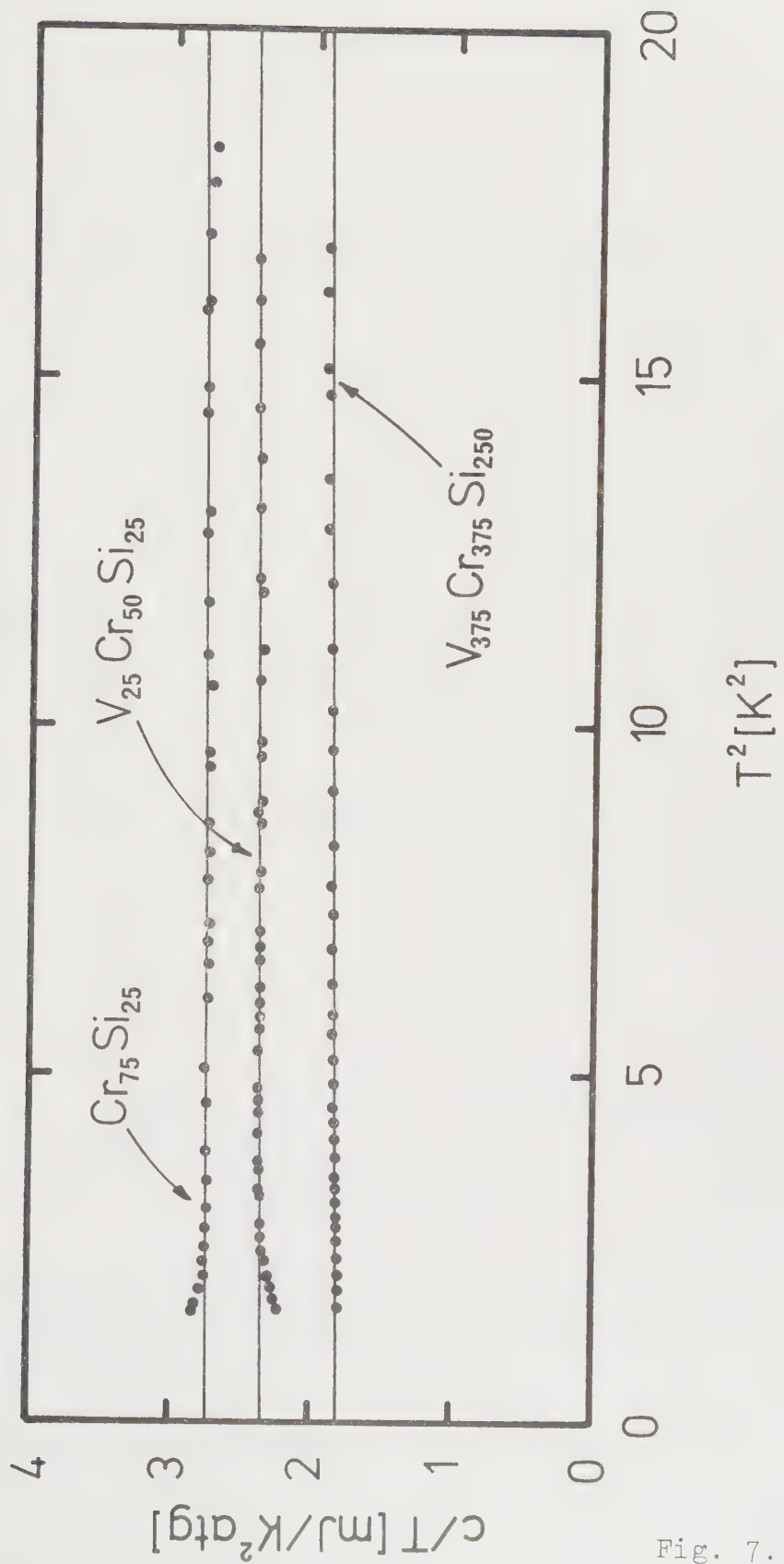


Fig. 7.12a

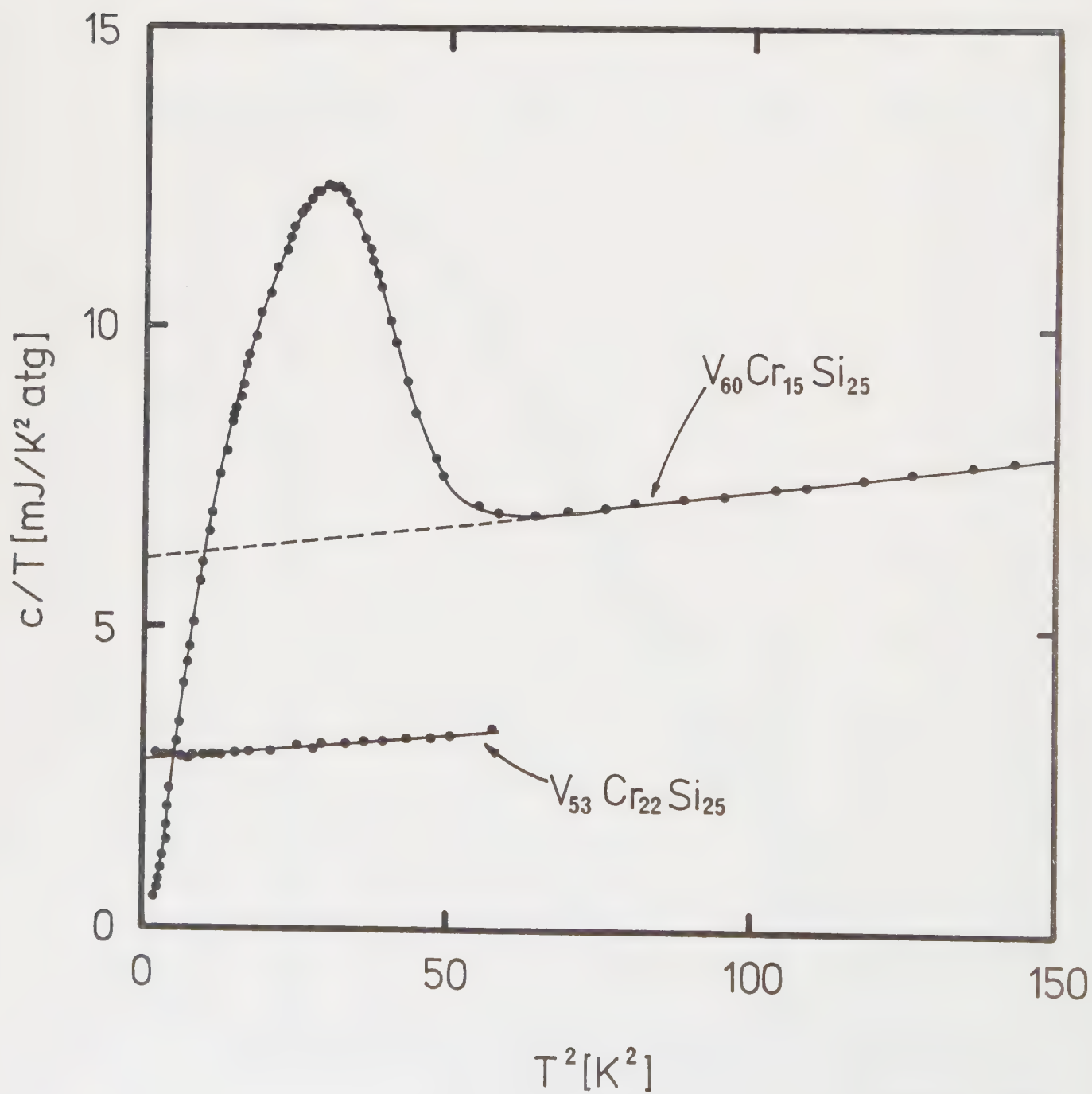


Fig. 7.12b

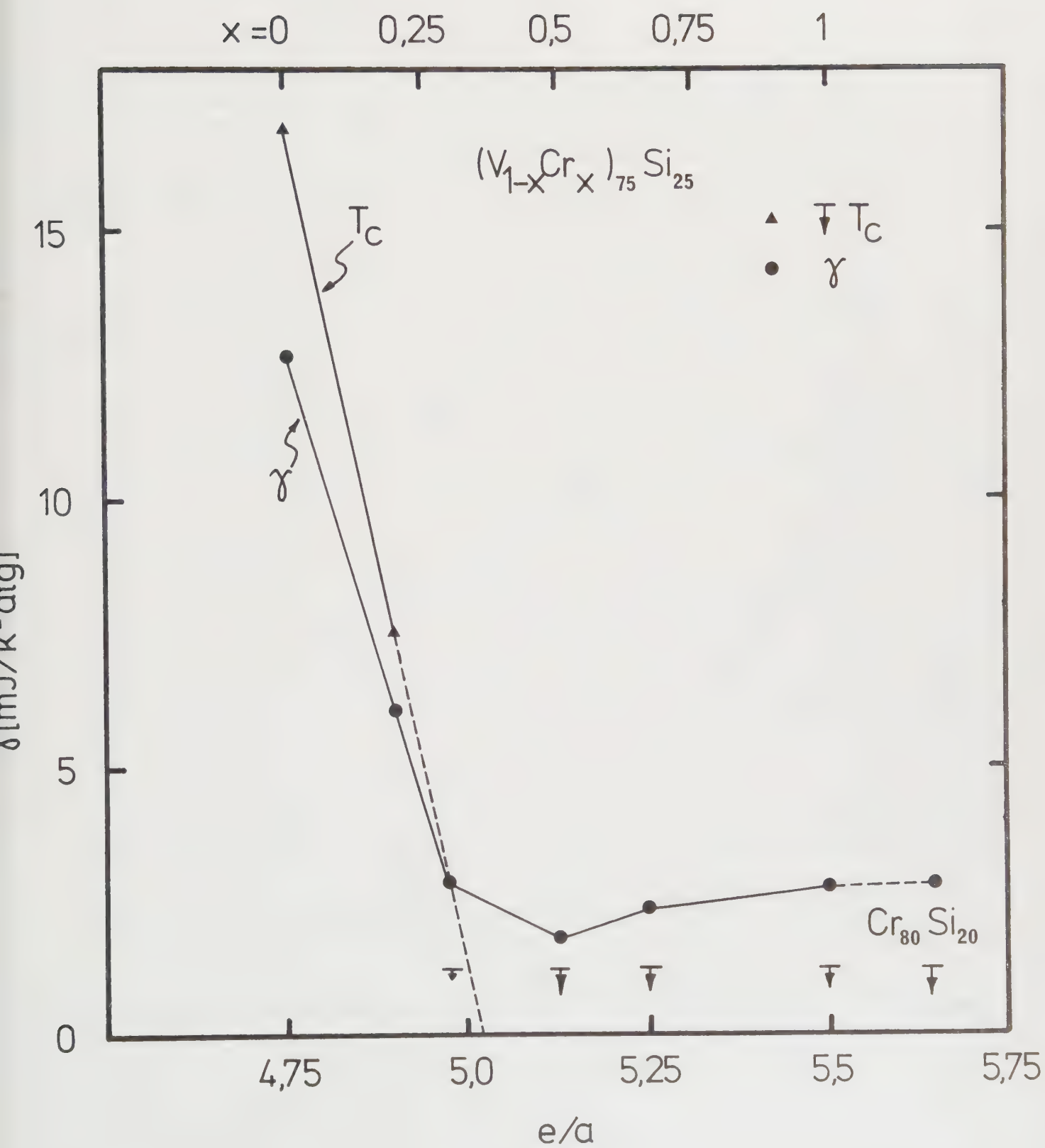


Fig. 7.13

$\chi \cdot 10^4 [\text{uem/mole}]$

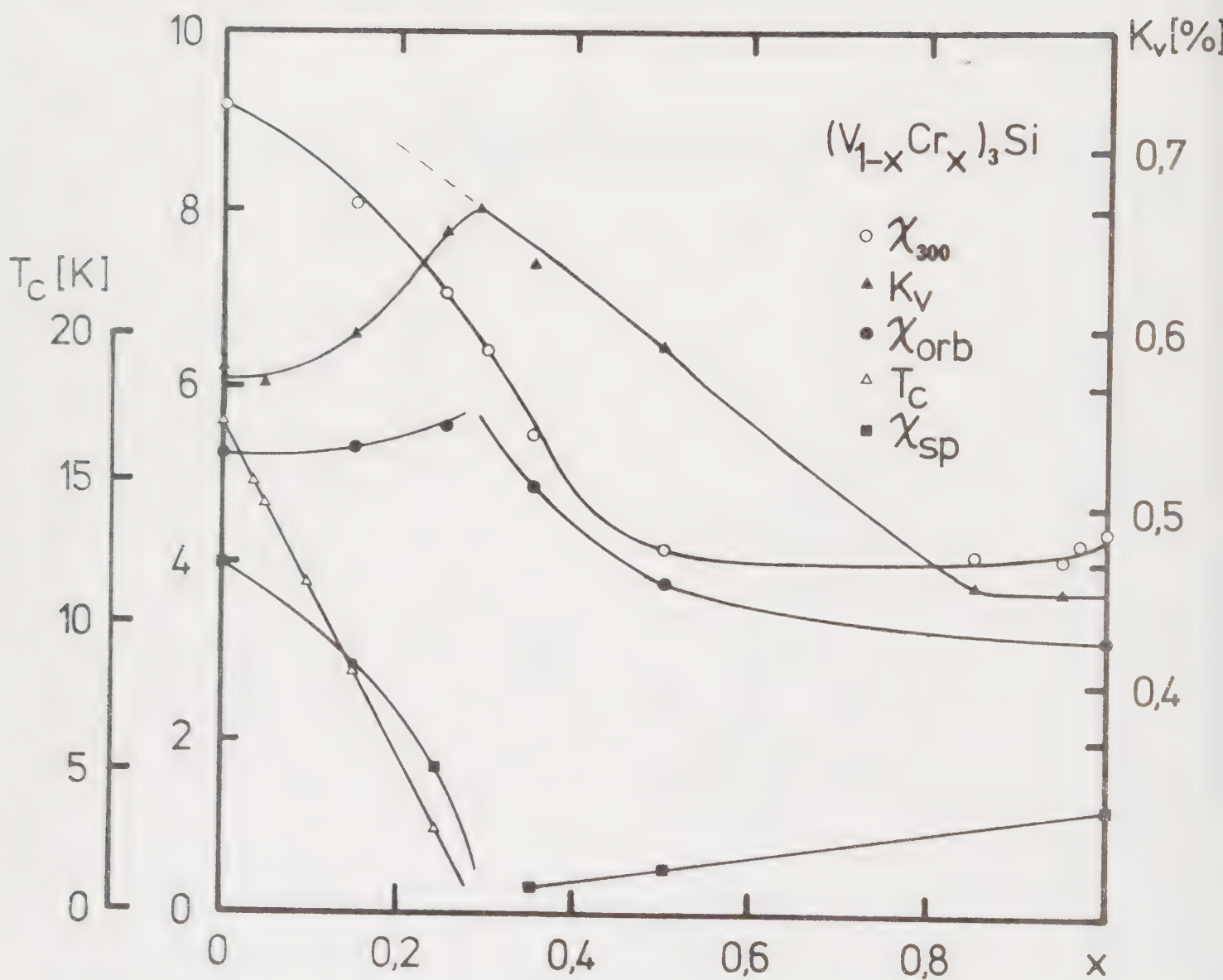


Fig. 7.14

8. Quelques systèmes du type $Nb_{1-x}B_x$

8.1. Introduction.

Le Nb_3Sn , en raison de ses qualités supraconductrices, est l'alliage Al_5 qui a reçu le plus d'attention de la part de la recherche appliquée (RCA 1964). Les données physiques relatives à l'alliage stoechiométrique sont assez bien connues. Toutefois, les correspondances entre la température de transition, la concentration en étain et la constante réticulaire ne sont pas claires dans le domaine d'homogénéité Al_5 . Ceci est dû aux difficultés rencontrées dans la préparation d'un échantillon monphasé, homogène, dense et de masse suffisante.

Nous présentons ici de nouveaux résultats obtenus avec des échantillons massifs fondus au four à arc. La mesure de température critique à l'aide de la chaleur spécifique permettra d'éclaircir quelques conflits dans les données de la littérature.

La chaleur spécifique du réseau dans le Nb_3Sn obéit à une loi de variation d'un type très différent de celui rencontré dans les autres Al_5 à base de Nb tels que le Nb_3Pt . Ceci conduit à examiner de plus près la chaleur spécifique d'un composé intermédiaire, Nb_3Al , dont la chaleur spécifique phononique est "curieusement normale", c'est-à-dire suit la loi de Debye.

8.2. Résultats expérimentaux dans le système $Nb_{1-x}Sn_x$.

Les échantillons d'une masse de 5 à 10 g ont été formés par frittages entrecoupés de mélanges par concassage, puis fondus au four à induction haute fréquence et enfin recuits à $1050^\circ C$ dans des capsules de quartz évacuées et scellées. La densité de ces échantillons varie entre 94 et 98 % de la densité calculée ($8,93 \text{ g/cm}^3$ pour le $Nb_{75}Sn_{25}$).

Cinq spécimens ont été analysés par voie chimique dans un laboratoire commercial spécialisé après que la chaleur spécifique eut été mesurée.

Un échantillon stoechiométrique (J212) n'a pas été fondu après les frittages préparatoires, mais traité 6 heures à $1500 \pm 100^\circ C$ sous une atmosphère d'argon (25 bar).

Les résultats des mesures de température critique, de constante réticulaire, de densité, de concentration et de chaleur spécifique sont résumés dans la table 8.1.

130
TABLE 8.1.

No de l'échant. et composition nominale.	Traitement	Mesures	Résultats
St 337 Nb ₈₁ Sn ₁₉	HF	supra	$T_c = 6,3 \text{ K } (<9)$
	50h 1050°C	supra	$T_c = 17,4 \text{ K } (<18,0)$
	100h 1050°C	ch.sp.	$\bar{T}_c = 6,0 \text{ K}$ $\gamma \approx 5,5 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ $\theta_0 \approx 310 \text{ K}$
		Guinier supra densité an.chim.	{ Al5 : flou α : $a = 3.312 \text{ \AA}$ $T_c = 17,3 \text{ K } (<18,0)$ $d = 8,71 \text{ g/cm}^3$ $x = 12,8 \% \text{ Sn}$
St 338 Nb ₈₀ Sn ₂₀	HF	supra	$T_c = 6,6 \text{ K } (<7,2)$
	50h 1050°C	supra	$T_c = \begin{cases} 14,3 \text{ K;} \\ 17,5 \text{ K } (10\%) (<17,6) \end{cases}$
	100h 1050°C	Guinier densité	Al5; $a = 5.277 \text{ \AA}$ $d = 8,71 \text{ g/cm}^3$
St 339 Nb ₇₈ Sn ₂₂ (estimation phase Al5 : Nb ₈₆ Sn ₁₄)	HF	supra	$T_c = 6,6 \text{ K } (<7,8)$
	50h 1050°C	supra	$T_c = 6,8 \text{ K } (<15,5)$
	100h 1050°C	ch.sp.	$\bar{T}_c = 6,3 \text{ K } (<7)$ $\gamma = 4,9 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ $\theta_0 = 340 \text{ K}$
		Guinier supra densité an.chim.	Al5; $a = 5.273 \text{ \AA}$ $T_c = \begin{cases} 6,5 \text{ K } (15 \%) \\ \approx 11 \text{ K } (<15) \end{cases}$ $d = 8,63 \text{ g/cm}^3$ $x = 15,9 \% \text{ Sn}$

Table 8.1.: Résultats des mesures dans le système Nb_{1-x}Sn_x.

HF : fusion dans un four à haute fréquence;
 supra : mesure inductive de la température critique;
 ch. sp. : mesure de chaleur spécifique;
 Guinier : cliché de poudres aux rayons X;
 an.chim. : analyse chimique (Analix SA, Genève);
 densité : par la méthode d'Archimède dans l'alcool pour
 les échantillons fondus et par estimation du
 volume extérieur (cylindrique) pour l'échan-
 tillon fritté.

No de l'échant. et compos.nom.	Traitement	Mesures	Résultats
St 340 Nb ₇₆ Sn ₂₄ (estimation phase Al5 : Nb ₈₃ Sn ₁₇)	HF	supra	$T_c = 6,3 \text{ K } (<10)$
	50h 1050°C	supra	$T_c = 17,7 \text{ K } (<18)$
	100h 1050°C	ch.sp. Guinier supra densité an.chim.	$\bar{T}_c = 6,2 \text{ K } (<7)$ $\gamma = 5,0 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ $\theta_0 = 305 \text{ K}$ Al5; $a = 5,278 \text{ \AA}$ $T_c = 16,8 \text{ K } (<17,3)$ $d = 8,62 \text{ g/cm}^3$ $x = 14,5 \%$
	sablage	supra	$T_c = 6,3 \text{ K } (<9,5)$
St 341 Nb ₇₅ Sn ₂₅	HF	supra	$T_c = 17,3 \text{ K } (<17,6)$
	50h 1050°C	supra	$T_c = 17,95 \text{ K } (<18,1)$
	100h 1050°C	ch.sp. Guinier densité an.chim.	$\bar{T}_c = 17,9 \text{ K } (<18,05)$ ($\gamma \cong 9 \pm 2 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$) ($\theta_0 \cong 240 \pm 20 \text{ K}$) Al5; $a = 5,289 \text{ \AA}$ $d = 8,38 - 8,40 \text{ g/cm}^3$ $x = 24,7 \%$ Sn
J 212 Nb ₇₅ Sn ₂₅	6h 1500°C 25 atm. Ar	ch.sp. Guinier densité	$\bar{T}_c = 18,0 \text{ K}$ $\gamma = 12,8 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ $\theta_0 = 227 \text{ K}$ Al5 $d = 5 \text{ g/cm}^3$ (macroscop.)
St 342 Nb ₇₄ Sn ₂₆ (estimation phase Al5 Nb ₈₁ Sn ₁₉)	HF	supra	$T_c = 16,0 \text{ K } (<16,6)$
	50h 1050°C	supra	$T_c = 17,9 \text{ K } (<18,0)$
	100h 1050°C	ch.sp. Guinier densité supra an.chim.	$\bar{T}_c \cong 7 \text{ K}$ $\gamma = 5,6 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ $\theta_0 = 305 \text{ K}$ Al5; $a = 5,281 \text{ \AA}$ $d = 8,65 \text{ g/cm}^3$ $T_c = 18,0 \text{ K } (<18,1)$ $x = 19,6 \%$ Sn
	sablage	supra	$T_c = 18,0 \text{ K } (<18,1)$
St 343 Nb ₇₃ Sn ₂₇	HF	supra	$T_c = 15,2 \text{ K } (<16,2)$
	50h 1050°C	supra	$T_c = 17,6 \text{ K } (<17,9)$
	100h 1050°C	Guinier densité	Al5; $a = 5,283 \text{ \AA}$ $d = 8,79 \text{ g/cm}^3$

Table 8.1. (suite)

Numéro échant.	Traitement	Mesures	Résultats
St 344 Nb ₇₂ Sn ₂₈	HF	supra	$T_c = 15,0 \text{ K } (<16,3)$
	50h 1050°C	supra	$T_c = 17,2 \text{ K } (<17,8)$
	100h 1050°C	Guinier densité	A15; $a = 5,281 \text{ Å}$ $d = 8,75 \text{ g/cm}^3$
St 345 Nb ₇₀ Sn ₃₀	HF	supra	$T_c = 15,9 \text{ K } (<16,8)$
	50h 1050°C	supra	$T_c = 17,5 \text{ K } (<17,8)$
	100h 1050°C	densité	$d = 8,77 \text{ g/cm}^3$

8.3. Température critique.

Les difficultés associées à la préparation d'échantillons homogènes sont illustrées dans la fig. 8.1. Le cas du Nb_3Sn est pathologique; ni les transitions supraconductrices observées magnétiquement ni les concentrations nominales ne sont significatives.

On remarque d'abord que l'effet du traitement thermique à 1050°C est en général la formation de minces couches d'alliage supraconducteur à 17-18 K. Cette couche écrante la transition de la majeure partie de l'échantillon.

Dans les alliages nominalemeent pauvres en Sn la transition calorimétrique (après recuit) coïncide avec la transition inductive avant recuit (Fig. 8.2. - 8.4). La proportion de matériau supraconducteur à 17-18 K est minime ainsi que le montre l'absence d'anomalie de la chaleur spécifique. Un sablage suffit à faire retomber la transition inductive après recuit à sa valeur antérieure.

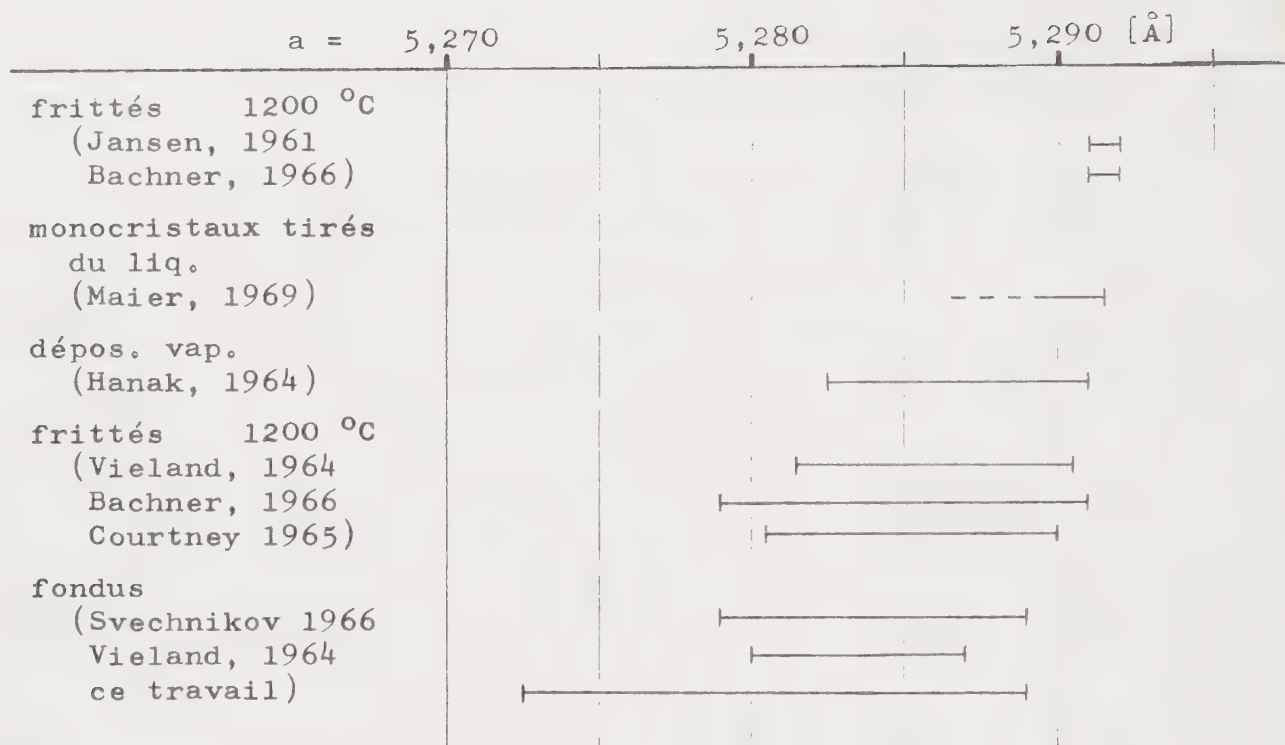
Dans les lingots de fusion nominalemeent riches en Sn, les températures de transitions inductives sont déjà élevées; elles s'égalisent à 17-18 K après le recuit et ne changent pas après un sablage efficace (- 1 mm). Pourtant la mesure calorimétrique (Fig. 8.6) indique de façon inattendue que la transition principale a lieu à 7 K environ. Il s'agit cette fois d'un écrantage de chaque grain de polycristal par une gangue de $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$.

L'inhomogénéité de ces échantillons fondus provient des caractéristiques du diagramme de phases. La phase Al_5 se forme par réaction péritectique à la composition de 20 % Sn et le domaine d'homogénéité s'élargit jusqu'à 25 % à basse température (Vieland 1964). La diffusion dans le solide est très lente et les réactions s'effectuent probablement à l'interface liquide/solide. Les grains dans un échantillon fondu seront donc constitués d'un coeur de composition proche de 20 % Sn, de couches plus riches en Sn et éventuellement d'une gangue de Nb_6Sn_5 . Le recuit ne modifie que la surface (Nb_6Sn_5 fond à 920°C). La concentration du coeur des grains dépendra principalement du temps passé à haute température pendant la solidification de l'échantillon.

Ces comparaisons entre les transitions magnétiques et calorifiques permettent de mettre en doute systématiquement les effets de recuits et leur discussion (Courtney 1965, Bachner 1966). Soulignons que nos échantillons, à part ST 337, paraissent homogènes aux rayons X.

8.4. Constante réticulaire.

Les expositions aux rayons X révèlent des raies de diffraction nettes (sauf dans le biphasé ST 337). La constante réticulaire d'un échantillon (ST 339) est significativement plus faible que toutes celles qui ont été mesurées dans la littérature :



Quelques auteurs ont tenté d'établir une corrélation entre la constante réticulaire et la concentration en Sn (Fig. 8.7) ici encore transparaît la difficulté de préparation. Les échantillons frittés à basse température ($\lesssim 1200$ °C) sont formés de $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$ faute de diffusion suffisante, d'où l'apparente constance du paramètre de la maille. Les lingots de fusion de Svechnikov (1966) contiennent probablement d'autres phases (Nb , Nb_6Sn_5) qui faussent le résultat des analyses chimiques.

Les échantillons St 341 et ST 342 ($x_{\text{an.}} = 24,7$ et $19,6$ % Sn) se placent sur la droite $a = f(x)$ de Vieland établie avec des échantillons frittés à haute température. St 340 et surtout St 339 ($x_{\text{an.}} = 14,5$ et $15,9$ % Sn) ont des constantes réticulaires anormalement faibles. Il semble que la technique de préparation utilisée ne permette de retenir la phase Al5 avec une teneur en étain de l'ordre de 13 à 14 %. Ce dernier chiffre est obtenu en extrapolant la relation $a = f(x)$ de Vieland; il est inférieur à celui qui est fourni par l'analyse chimique (15,9 %), mais la chaleur spécifique à 2 K révèle la présence d'un peu de Nb_6Sn_5 . Les limites de concentration de la phase Al5 doivent donc être élargies du côté pauvre en étain.

Les incertitudes métallurgiques font que les mesures de différents auteurs ne peuvent être réconciliées que si l'on prend comme paramètre de comparaison la constante réticulaire et non la concentration. La variation monotone de la température critique (Fig. 8.8) est alors le reflet de sa variation dans le domaine Al5.

* Charlesworth et al. (1970) ont trouvé par analyse à la microsonde une concentration de 13,5 % Sn dans une aiguille de Nb-Sn Al5; toutefois la dimension était trop petite pour que le résultat fût fiable. Ces auteurs fixent les limites de la phase Al5 à 17,5 et 26 ± 1 % Sn.

8.5. Chaleur spécifique du Nb₃Sn.

L'extrapolation de l'état normal au-dessous de T_c se fait ici encore en tenant compte de la condition d'égalité des entropies et, dans les alliages de T_c élevé, en imposant la limite Θ_0 mesurée séparément dans l'état supraconducteur à basse température. Dans les échantillons non stoechiométriques, il faut tenir compte d'une incertitude pouvant aller jusqu'à 10 % due aux inhomogénéités.

La fig. 8.9. donne le reflet de la variation de γ et Θ dans le domaine Al5. La densité d'états électroniques au niveau de Fermi varie rapidement en fonction de la concentration dans les alliages dont la composition est proche de 3:1 : bande étroite. La bande probablement hybridisée du Nb₄Sn est déjà moins sensible à l'adjonction de Nb.

L'échantillon fondu de composition $x_{an.} = 24,7\%$ ($x_{nom} = 25\%$) pose une énigme. Finesse des raies de diffraction aux rayons X, composition analysée, constante réticulaire et température de transition le caractérisent comme un alliage quasiment stoechiométrique et homogène. Pourtant, la discontinuité de chaleur spécifique et le coefficient γ sont faibles en comparaison des résultats de Vieland (1968).

Il faut admettre que cet échantillon est inhomogène et que les rayons X pour quelque raison (géométrique) ne mettent en évidence que la fraction riche en étain, Nb₇₅Sn₂₅. En fait un examen attentif de la chaleur spécifique entre 5,8 et 6,6 K montre qu'une partie de l'échantillon transite à ces températures (~ 7 à 8% d'après l'amplitude du saut qui est de $0,45 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$); de plus, une discontinuité de $0,1 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$. à 2,2 K trahit la présence d'une faible quantité de Nb₆Sn₅ (Charlesworth 1970). Il n'en reste pas moins que 50 % de l'échantillon doit avoir une température critique uniformément distribuée entre 6 et 18 K (1) pour expliquer les valeurs mesurées. Un gradient de concentration dans chaque grain du cristal a été noté par Charlesworth (1970) dans des échantillons fondus; il résulte des particularités du diagramme de phases et de la cinétique de réaction.

Le second échantillon de Nb₇₅Sn₂₅ n'a donc pas été fondu, mais fritté à $1500 \pm 100^\circ\text{C}$. Cette température est suffisamment basse pour que le domaine Al5 s'étende jusqu'à 25 % Sn et suffisamment haute pour homogénéiser l'alliage par diffusion. Nous avons ainsi obtenu un échantillon poreux et friable - ce qui a abaissé la qualité du contact thermique avec le calorimètre - mais de chaleur spécifique tout-à-fait comparable à celle mesurée par Vieland (1968).

Plusieurs points méritaient d'être vérifiés dans la chaleur spécifique de l'alliage stoechiométrique. En particulier :

- a) l'existence d'une seconde bande interdite (couplage s-d) produisant un terme linéaire dans la chaleur spécifique à très basse température (Vieland 1966);

- b) les valeurs de γ et θ , qui dépendent beaucoup de la procédure d'extrapolation dans ce cas (Morin 1963, Vieland 1968);
 - c) la présence d'une seconde transition à ~ 15 K écrantée et attribuée à la phase tétragonale (Viswanathan 1972);
 - d) la compatibilité avec les mesures d'effet tunnel (Shen 1972), qui indiquent la présence d'une pointe à basse énergie (9 meV) dans le spectre de phonons et qui donnent une valeur du paramètre d'interaction électron-phonon.
- a) Nous ne pouvons que confirmer avec nos mesures la présence d'un terme linéaire résiduel $c/T = 0,65 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ à très basse température dans le $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$ fritté. L'origine n'en a pas été éclaircie (N.B. les phases voisines sont supraconductrices). Ce terme est presque négligeable ($\sim 0,1 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$) dans l'échantillon $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$ fondu.
- b) Entre 2,3 et 4,2 K, la chaleur spécifique du Nb_3Sn fritté obéit à la loi

$$\frac{c}{T} \left[\frac{\text{mJ}}{\text{K}^2\text{atg}} \right] = 0,65 + 0,166 T^2$$

La température de Debye correspondante, $\theta_0 = 227$ K, a été imposée pour extrapoler la chaleur spécifique à l'état normal. Le coefficient de chaleur spécifique électronique est alors $\gamma = 12,8 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$, à comparer avec la valeur $\gamma = 13,1 \text{ mJ/K}^2\text{atg}$ ($\theta_0 = 228$ K) donnée par Vieland (1968) qui utilise la chaleur spécifique du mercure comme modèle.

c) Aucune transition distincte n'apparaît à ~ 15 K dans nos échantillons de $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$. Le pic de chaleur spécifique observé par Viswanathan (1972) et attribué à la phase transformée est apparemment une propriété des échantillons de petite dimension. Il convient d'être prudent car le pic à 6-7 K observé dans certains de nos échantillons supraconducteurs à 17-18 K n'était qu'une propriété des échantillons inhomogènes.

d) Remarquons d'abord l'accord qualitatif entre le paramètre de couplage $\lambda = 1,4$ déduit des mesures de T_c et θ_0 ($\mu^* = 0,13$) et celui donné par la mesure d'effet tunnel de Shen (1972), soit $\lambda = 1,55 - 1,69$.

D'après McMillan (1968), la température critique est à 85 % de son maximum en λ ; d'après Hertel (1971) elle plafonne déjà. Cela signifie que T_c doit être relativement insensible à une variation limitée de $N(\mathcal{E}_F)$, de θ , etc., ce qui pourrait à la rigueur faire comprendre pourquoi nos deux échantillons de $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$ ont des températures critiques identiques et des capacités calorifiques différentes.

Cette valeur du couplage λ , la plus élevée parmi les A15, se reflète dans la décroissance exponentielle de la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur (Fig. 8.11).

Entre $T_c/2$ et $T_c/5$, après avoir retranché la contribution du réseau (extrapolée) et le terme linéaire résiduel $c' = 0,65 T [\text{mJ/K}^2\text{atg}]$, il reste

$$\frac{c_{es}}{\gamma T_c} (\text{Nb}_3\text{Sn}) = 21 \exp(-2,2 T_c/T)$$

ce qui représente le taux de décroissance le plus rapide enregistré dans ce travail.

D'autre part, Shen remarque une pointe dans le spectre $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ située à 9 meV; cette particularité ne se trouve pas dans le spectre du Nb et Shen y voit le mode mou associé aux instabilités du réseau. Le déplacement vers le bas de la moyenne des fréquences qui en résulte favorise T_c .

Peut-on "voir" ces modes supplémentaires dans la chaleur spécifique? Justement, dans le $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$, la contribution du réseau dévie très fortement du comportement usuel des Al5 (Fig. 8.12; cf. Fig. 5.4)

Si l'on calcule la différence de chaleur spécifique entre le Nb_3Sn et le $\text{Nb}_{\sim 4}\text{Sn}$, on trouve une quantité pouvant, par son mode de variation avec la température, être attribuée à un spectre de Debye partiel :

$$F'(\omega) = D \frac{\omega^2}{\omega'^3}$$

où $D \cong 5\%$ et $\omega' \cong 100 \text{ K}$ ou 8,6 meV. C'est la fréquence indiquée par les mesures d'effet tunnel.

En toute rigueur, il faudrait tenir compte de la variation du coefficient de chaleur spécifique électronique γ avec la température. En fait, le terme γT est une petite fraction de la chaleur spécifique totale à 30 K. En se basant sur le modèle RCA ($T_F = 100 \text{ K}$, $\alpha_3 = 0,04$; Cohen 1967) on peut estimer que cet effet réduit la chaleur spécifique totale de 2,5 % à 30 K. Ceci ne modifie donc pratiquement pas la discussion précédente.

Réciproquement, il est évident que le rapport défavorable chaleur spécifique électronique/chaleur spécifique phononique empêche de déceler l'anomalie de dégénérescence. Ce n'était pas le cas dans le V_3Si (chap. 7).

8.6. Chaleur spécifique du Nb_3Al .

La supraconductivité du Nb_3Al ne peut pas être attribuée à une densité d'états élevée. Le coefficient de chaleur spécifique électronique faible (Table 8.2) et la susceptibilité quasiment indépendante de la température (Willens 1969, Kodess 1973) écartent l'hypothèse d'une singularité près du niveau de Fermi. La température critique élevée doit alors être attribuée au facteur $\lambda/N(E_F)$ ($\sim V_{\text{BCS}}$) particulièrement fort, lié à la petitesse de la masse moléculaire.

La chaleur spécifique de cet alliage a été reprise pour chercher les traces de modes phononiques à basse fréquence qui pour-

raient favoriser le couplage.

La première constatation qui s'impose à l'examen de la fig. 8.13 est que la chaleur spécifique phononique du Nb_3Al est exceptionnelle parmi les Al5 en ce sens que jusqu'à $T = \theta/10$ elle suit presque parfaitement la fonction de Debye.

Toutefois, connaissant la variation typique de la chaleur spécifique du réseau dans les autres alliages Al5, on peut soupçonner ce comportement idéal de résulter de la superposition de deux déviations qui tendent à se compenser, l'une normale au sens de Blackman et commune à tous les Al5, typiques ou non, et l'autre liée au caractère linéaire, à l'instabilité, etc. C'est donc dans l'excès de chaleur spécifique qui apparaît après le recuit que l'on pourra mettre en évidence cette dernière composante.

Différence de pente $d(c/T)/d(T^2)$ à basse température, différence d'entropie à 19 K et différence de chaleur spécifique de 19 à 27 K permettent de calculer assez précisément cette augmentation pour toute la plage de température (Fig. 8.14, table 8.2).

$\text{Nb}_{75}\text{Al}_{25}$	$\bar{T}_c$ [K]	θ_0 [K] (de $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_s}{T^3}$)	γ [mJ/K ² atg]
lingot de fusion	17,4	301	7,9
750 °C 90h.	18,3	292	8,7

Table 8.2.: Paramètres caractérisant la chaleur spécifique d'un échantillon de $\text{Nb}_{75}\text{Al}_{25}$ avant et après recuit. γ est déterminé par extrapolation isentropique avec θ_0 imposé.

A part la faible variation de γ (+10 %) on observe une contribution du type Debye caractérisée par une énergie assez basse ($\sim \theta_0/3$), comme dans le Nb_3Sn .

On peut donc concevoir que le caractère "idéal" de la chaleur spécifique du réseau dans le Nb_3Al soit fortuit et dépende d'un état d'ordre particulier. Nb_3Al représente de ce point de vue un cas intermédiaire entre les comportements extrêmes du Nb_3Pt et du Nb_3Sn .

La chaleur spécifique du Nb_3Al à l'état supraconducteur, bien que caractéristique du couplage fort, décroît plus lentement que dans le Nb_3Sn (Fig. 8.12).

$$\frac{c_{es}}{\gamma T_c} (\text{Nb}_3\text{Al}) \approx 8,5 * \exp \left(- 1,7 \frac{T_c}{T} \right)$$

* L'incertitude est beaucoup plus grande sur le facteur préexponentiel (10 à 20 %) que sur le taux de décroissance (moins de 5 %) dans ces calculs basés sur des extrapolations.

Nb_3Al , de ce point de vue aussi, est comparable aux ternaires $\text{Nb}_3(\text{Pt} - \text{Au})$.

8.7. Conclusion.

L'étude du système $\text{Nb}_{1-x}\text{Sn}_x$ a fourni des renseignements généraux touchant d'une part aux techniques expérimentales et d'autre part aux propriétés physiques :

- il s'avère que la mesure habituelle de T_c , inductive ou résistive, serait avantageusement remplacée par une mesure calorimétrique simplifiée et systématique. Une fraction de l'échantillon parfaitement indécélable aux rayons X suffit à écranter complètement la transition principale. Il faut en tenir compte en analysant les données publiées dans la littérature;
- le domaine Al5 est plus étendu du côté pauvre en étain que ce qui était admis jusqu'ici;
- la chaleur spécifique montre le Nb_3Sn comme un alliage de densité d'états nue modérément élevée (semblable à celle du $\text{Nb}_{75}\text{Pt}_{7,5}\text{Au}_{17,5}$ par exemple) mais fortement renormalisée par les phonons. Le couplage extrême correspond à la présence dans le spectre de phonons de modes de basse énergie qui provoquent une variation anormale de la température de Debye;
- la mise en place de ces modes est progressive et peut être suivie dans les $\text{Nb}_{75}\text{X}_{25}$ lorsque l'élément X traverse le tableau périodique.

8.8. Bibliographie.

- F.J. Bachner, H.C. Gatos, Trans. AIME 236, 1261 (1966)
- J.P. Charlesworth, I. Macphail, P.E. Madsen, J. of Mat. Sci. 5, 580 (1970)
- R.W. Cohen, G.D. Cody, J.J. Halloran, Phys. Rev. Lett. 19, 840 (1967)
- T.H. Courtney, G.W. Pearsall, J. Wulff, Trans AIME 233, 212 (1965)
- J.J. Hanak, K. Strater, G.W. Cullen, RCA Rev. 25, 342 (1964)
- P. Hertel, Z. Physik 248, 272 (1971)
- H.G. Jansen, Z. Physik 162, 275 (1961)
- B.N. Kodess, Solid State Comm. 13, 527 (1973)
- R.G. Maier, Z. Naturforsch. 24a, 1033 (1969)
- W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- F.J. Morin, J.P. Maita, Phys. Rev. 129, 1115 (1963)
- RCA Review, special issue, 25, 333 (1964)
- L.Y.L. Shen, Phys. Rev. Lett. 29, 1082 (1972)
- V.N. Svechnikov, V.M. Pan, Yu.I. Beletskii, Soviet Phys. Doklady 11, 152 (1966)
- L.J. Vieland, RCA Rev. 25, 366 (1964)
- L.J. Vieland, A.W. Wicklund, Phys. Lett. 23, 223 (1966)
- L.J. Vieland, A.W. Wicklund, Phys. Rev. 166, 424 (1968)
- R. Viswanathan, H.L. Luo, L.J. Vieland, Proc. 13th Int. Conf. on Low Temp. Phys., Boulder, USA (1972)
- R.H. Willens, T.H. Geballe, A.C. Gossard, J.P. Maita, A. Menth, G.W. Hull, Jr, R.R. Soden, Solid State Comm. 7, 837 (1969)

Légende des figures.

- Fig. 8. 1. Températures critiques mesurées en fonction de la concentration nominale en étain.
- Fig. 8. 2. Transitions magnétiques comparées aux transitions calorimétriques dans quelques alliages $Nb_{1-x}Sn_x$.
- 8. 6. En tirets : extrapolations isentropiques de c/T depuis 18 K.
- Fig. 8. 7. Constante réticulaire en fonction de la concentration en étain selon différents auteurs.
- Fig. 8. 8. Température de transition en fonction de la constante réticulaire.
- Fig. 8. 9. Coefficient de chaleur spécifique électronique γ et température de Debye initiale Θ_0 en fonction de la constante réticulaire a . La concentration en étain de la phase Al5 estimée d'après la constante réticulaire (Fig. 8.7) est également indiquée.
- Fig. 8.10. Chaleur spécifique des échantillons de $Nb_{1-x}Sn_x$ jusqu'à 22 K. En encart : chaleur spécifique des échantillons $Nb_{\sim 75}Sn_{\sim 25}$ aux environs de 43 K.
- Fig. 8.11. Logarithme de la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur en fonction de l'inverse de la température dans le Nb_3Sn et le Nb_3Al .
- Fig. 8.12. Pente moyenne de la chaleur spécifique du réseau en fonction de la température dans le Nb_3Sn , le $Nb_{\sim 4}Sn$ et le Nb_3Al .
- Fig. 8.13. Chaleur spécifique du $Nb_{75}Al_{25}$ (recuit 90 h. à 750 °C)
Courbe a : $c_n = \gamma T + \alpha T^3$. Les points mesurés dans la partie supraconductrice ne sont pas représentés.
- Fig. 8.14. Augmentation de chaleur spécifique après un recuit à 750 °C (90 h.) dans le $Nb_{75}Al_{25}$ (concentration nominale).

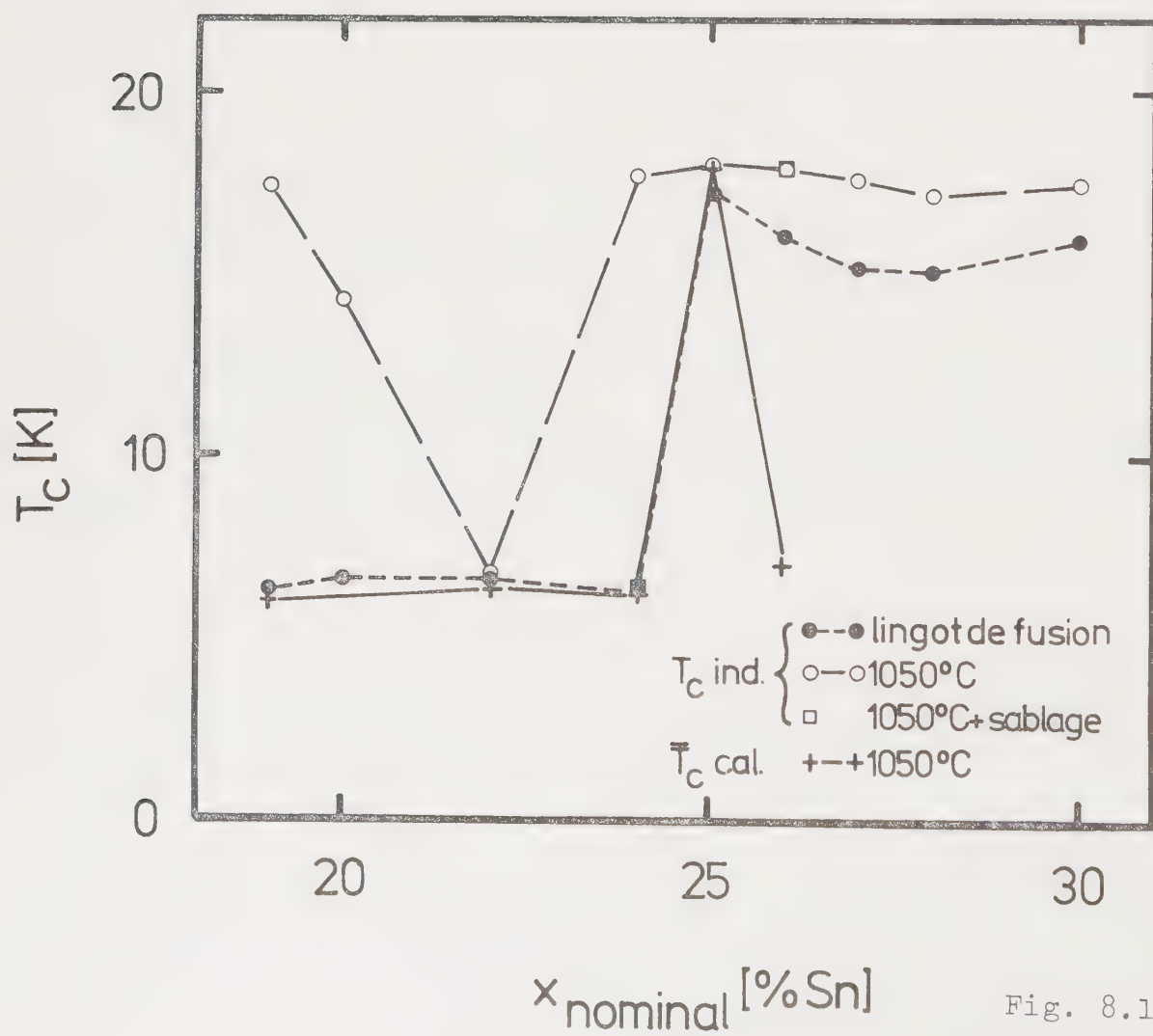


Fig. 8.1

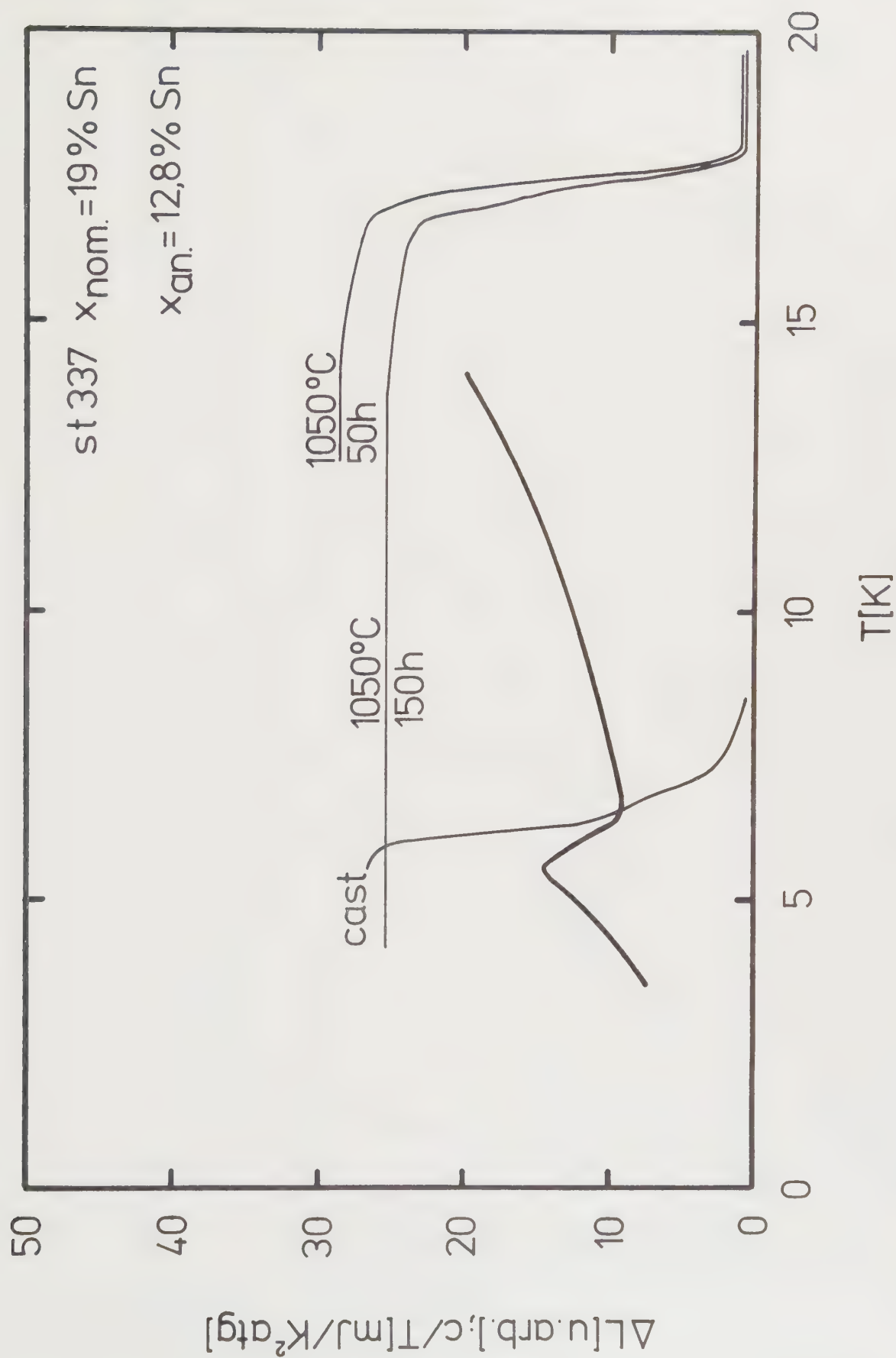


Fig. 8.2

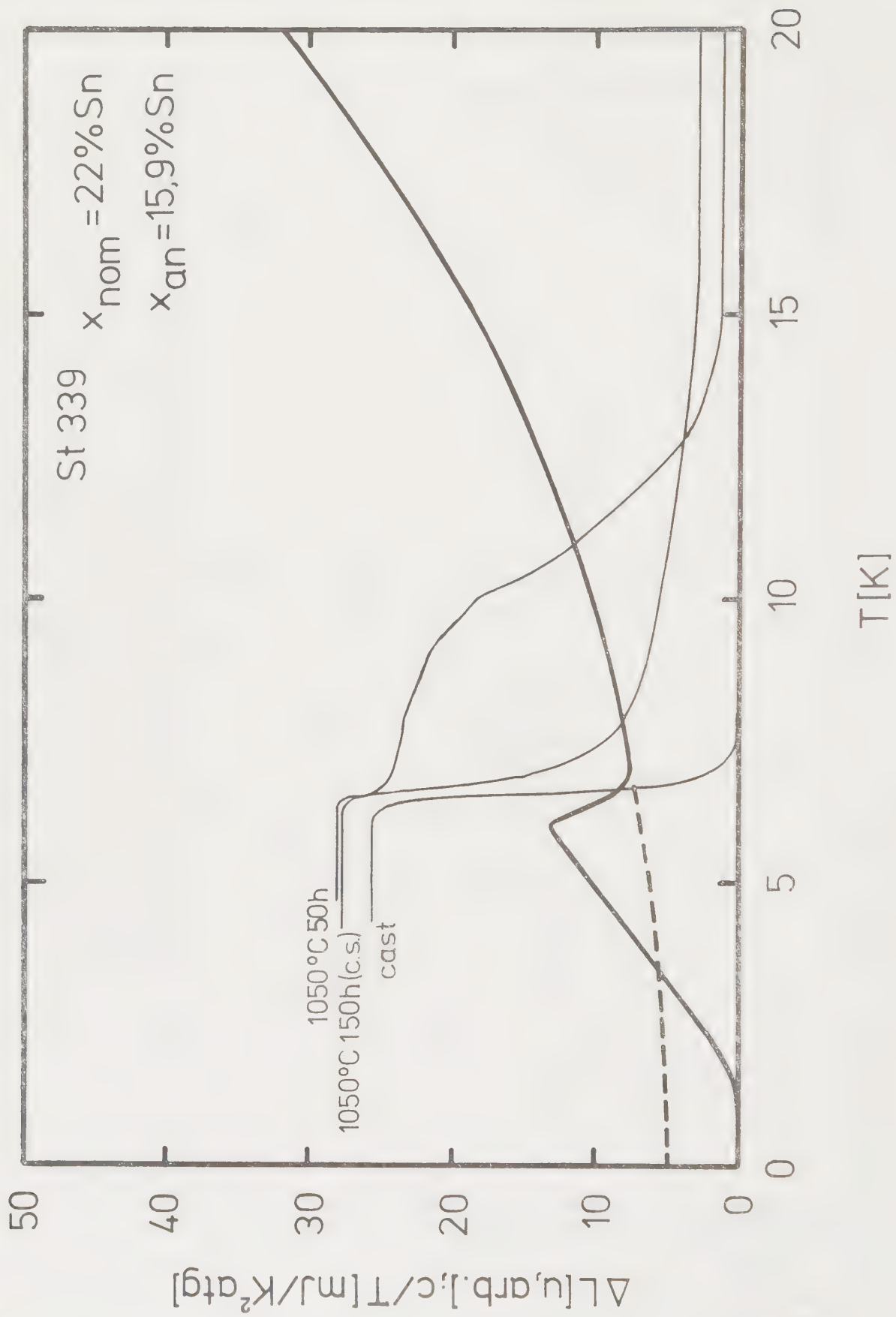


Fig. 1

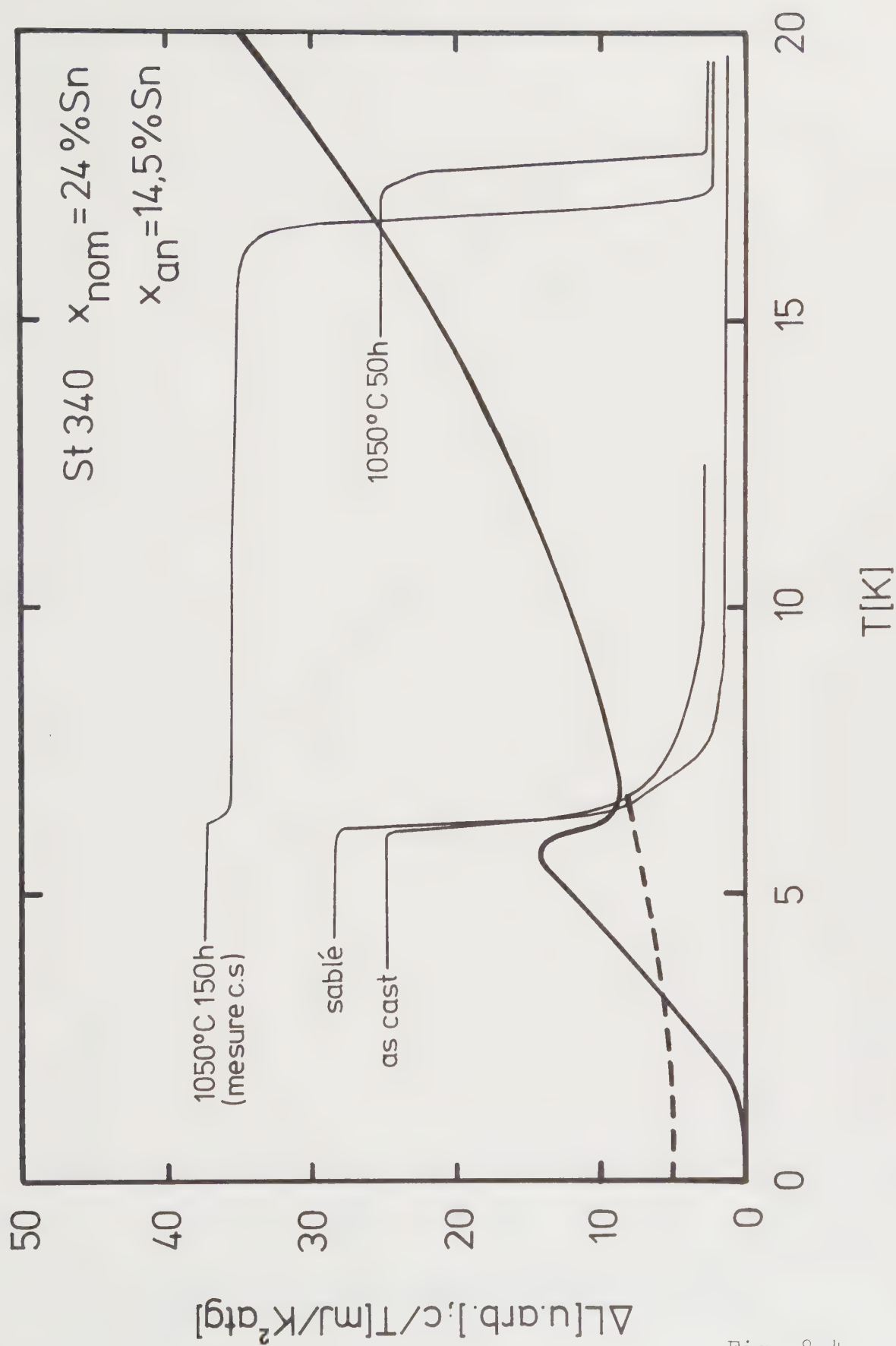


Fig. 8.4

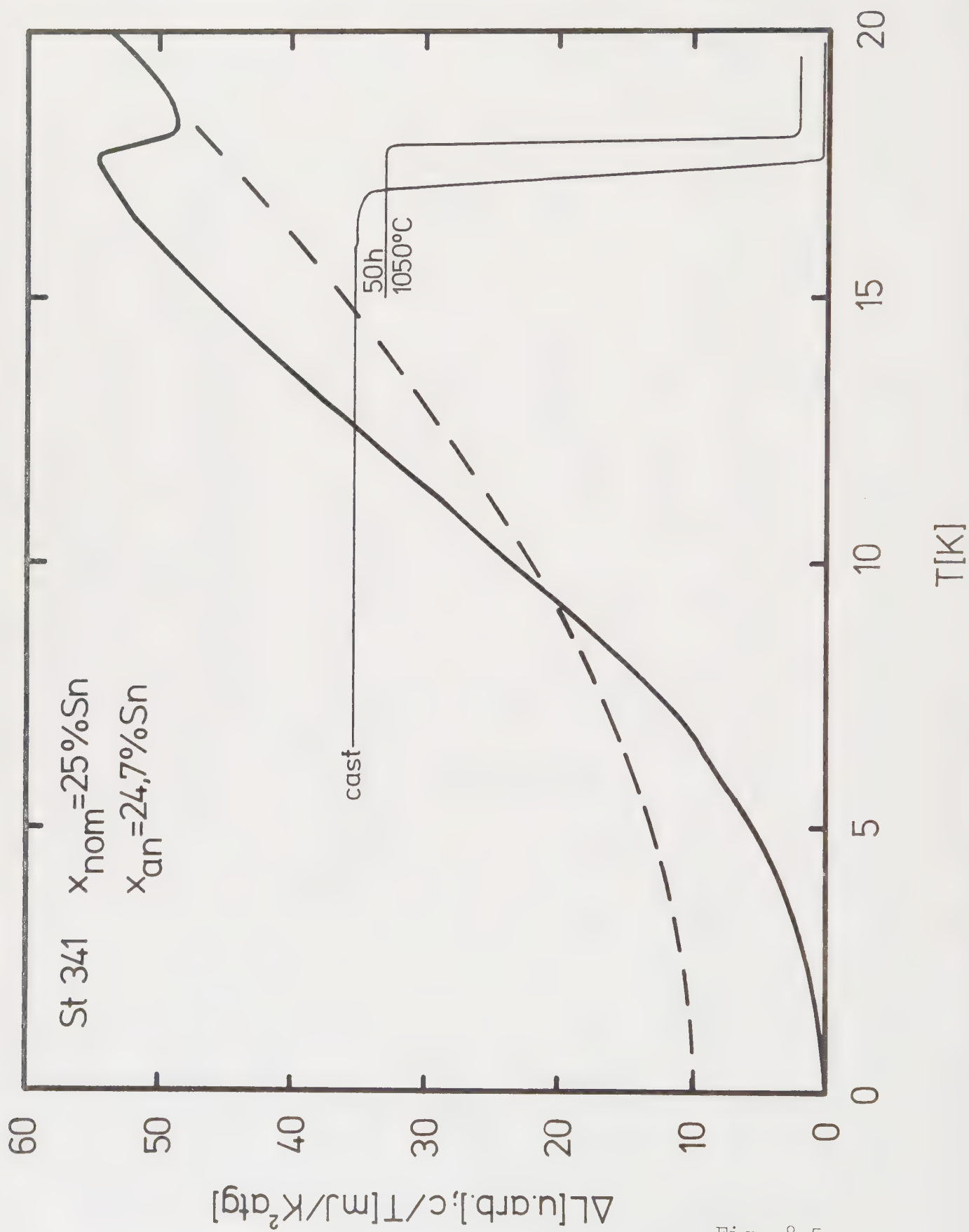


Fig. 8.5

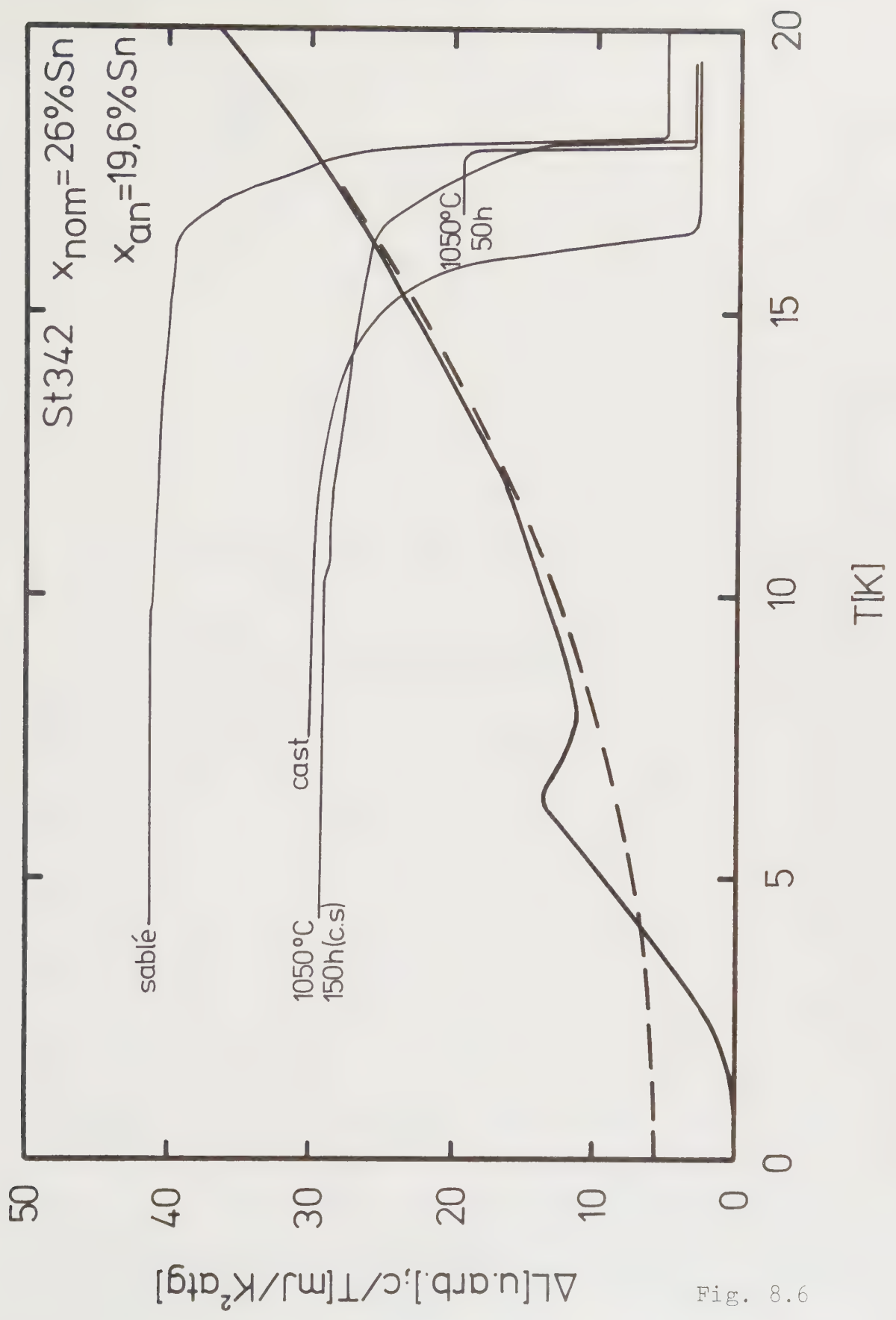


Fig. 8.6

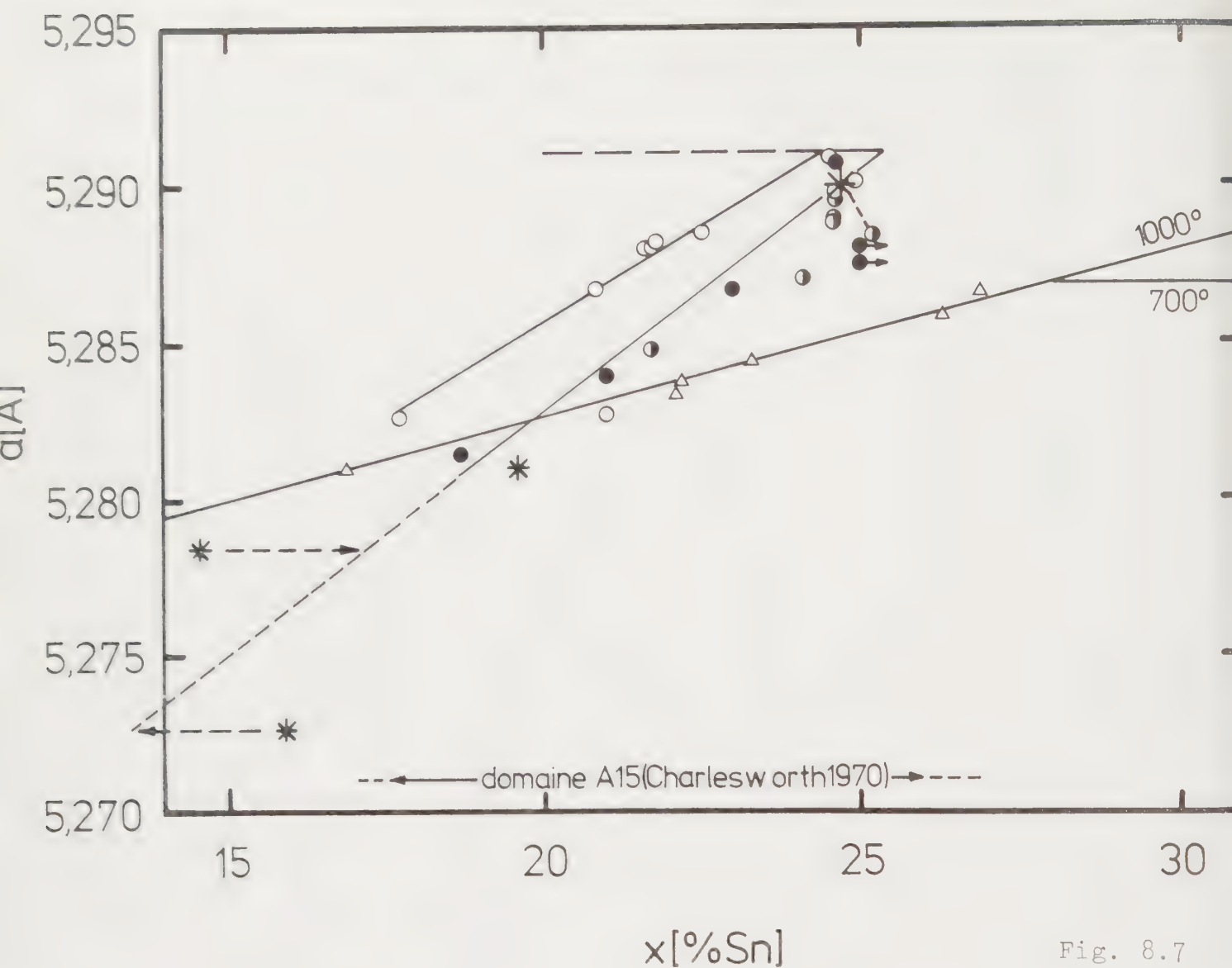


Fig. 8.7

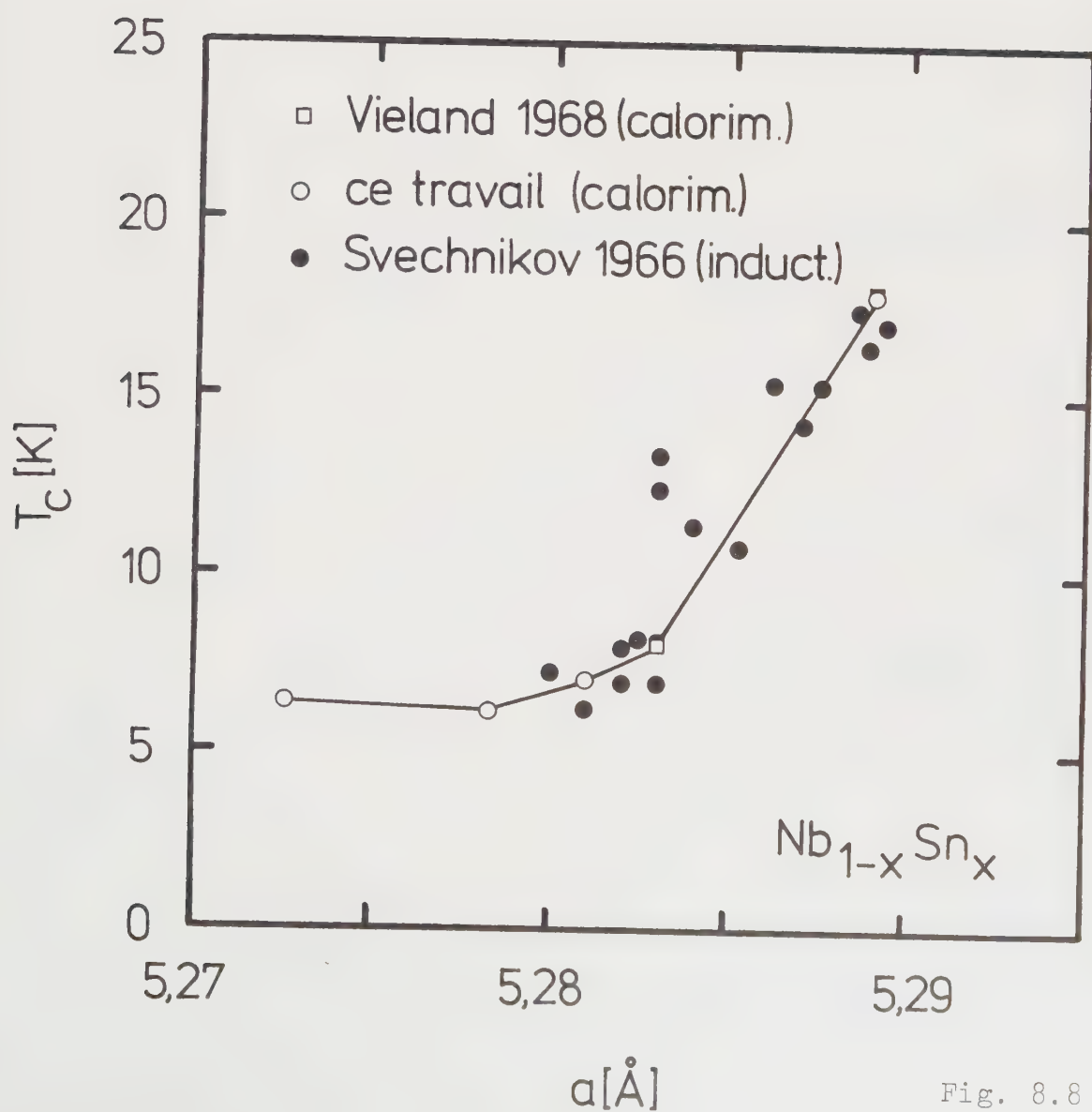


Fig. 8.8

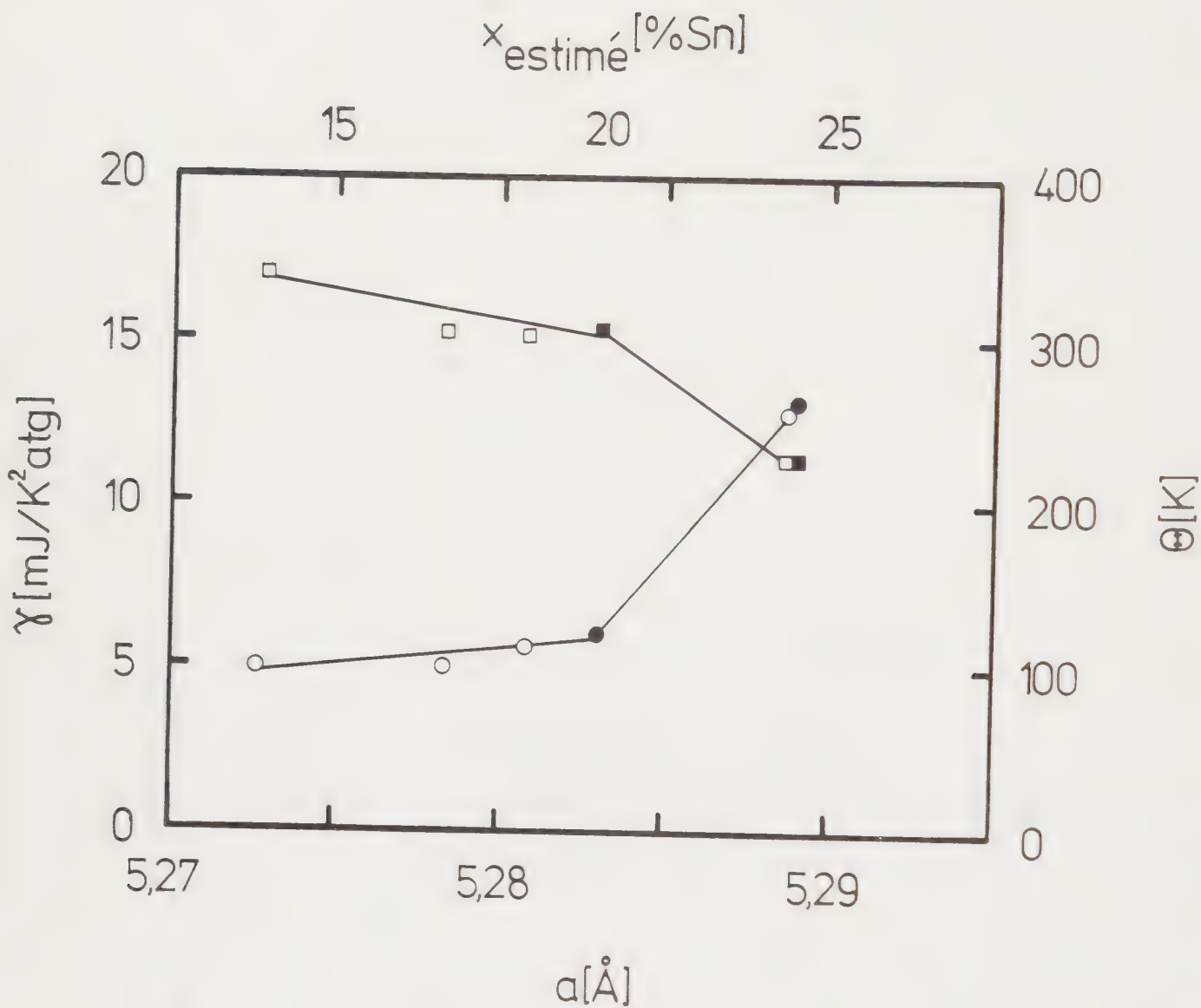


Fig. 3.3

$\circ \gamma$
 $\square \Theta_0$

$\bullet \gamma$
 $\blacksquare \Theta_0$

} ce travail
 } Vieland (1968)

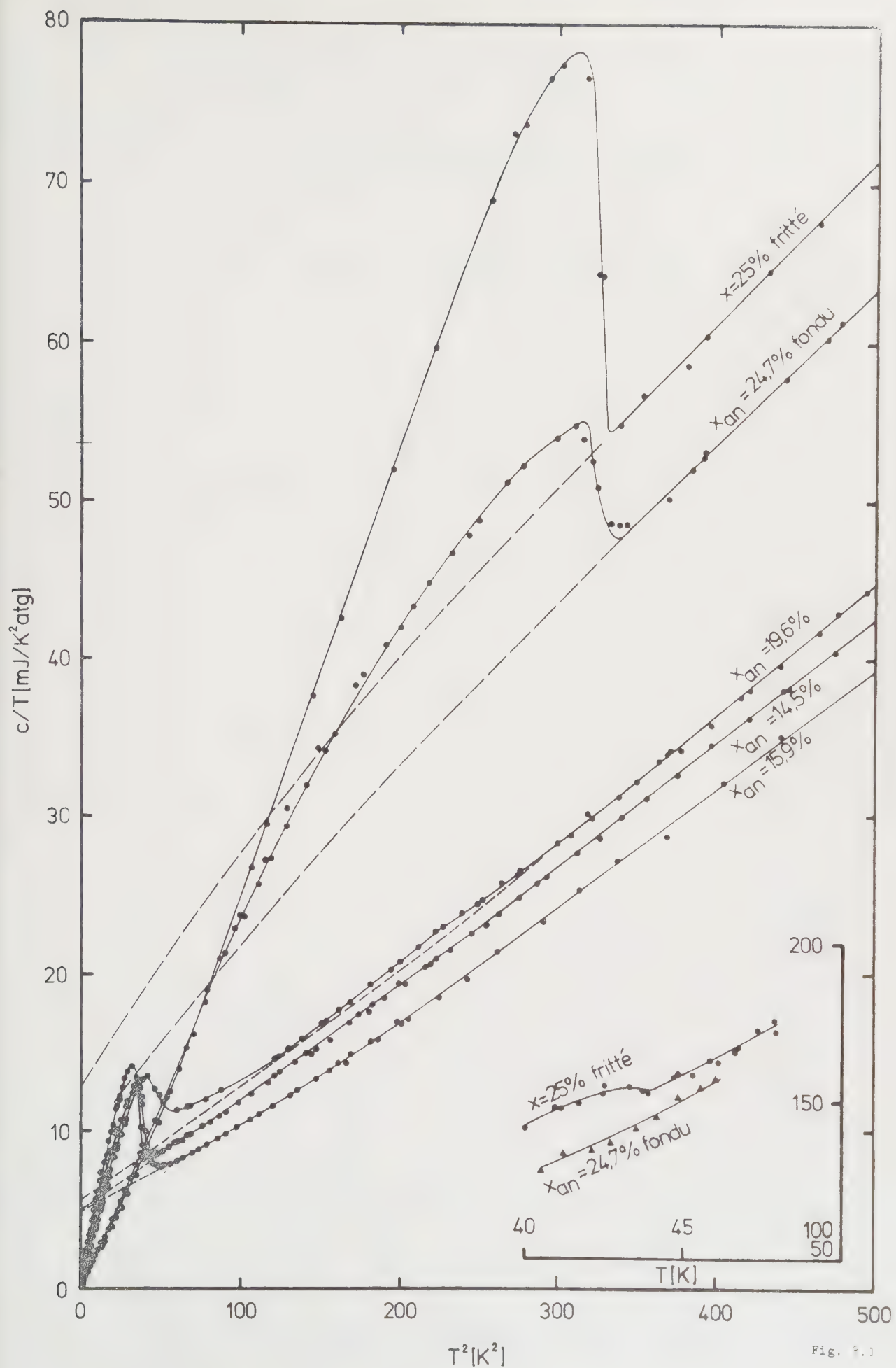
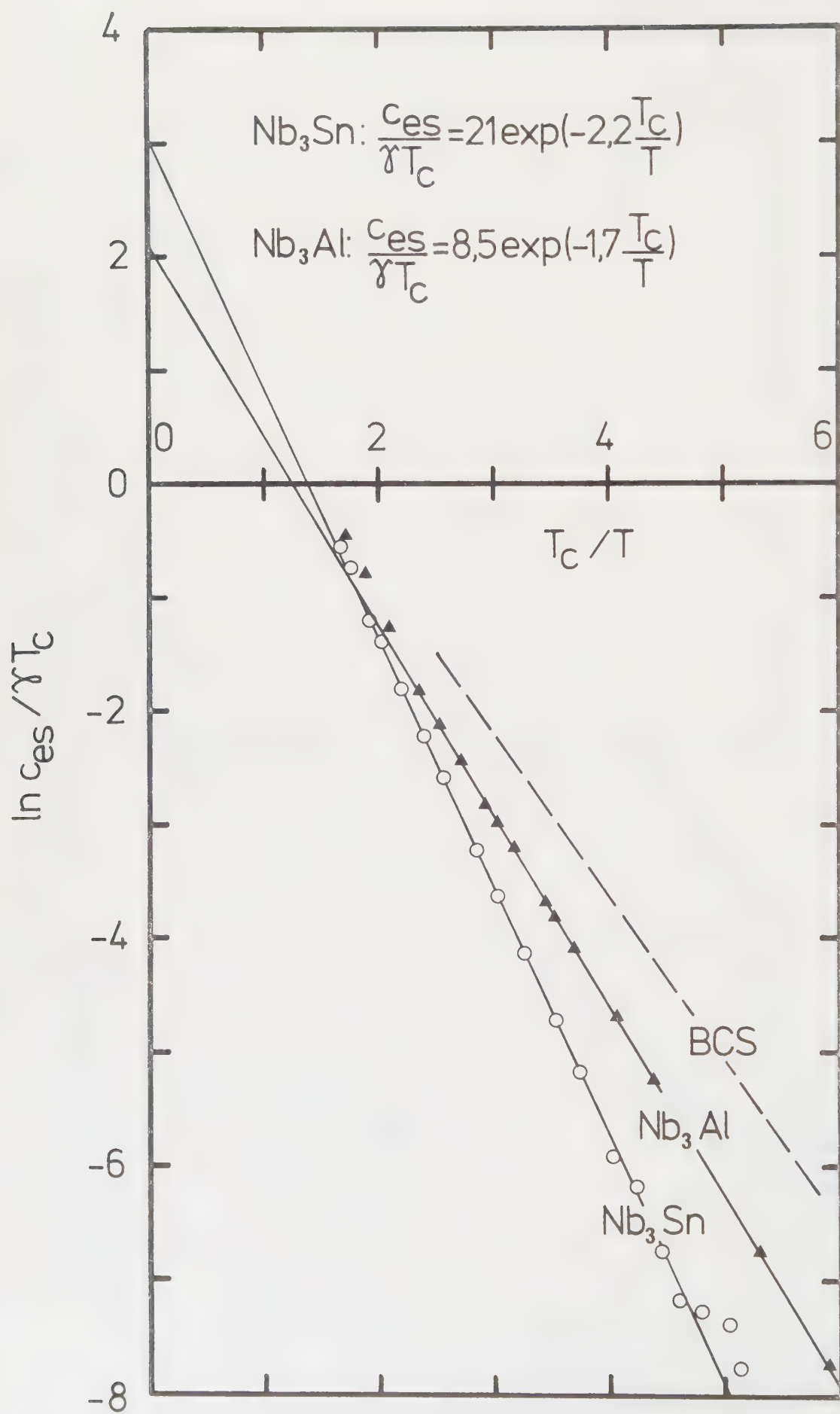


Fig. 6.1



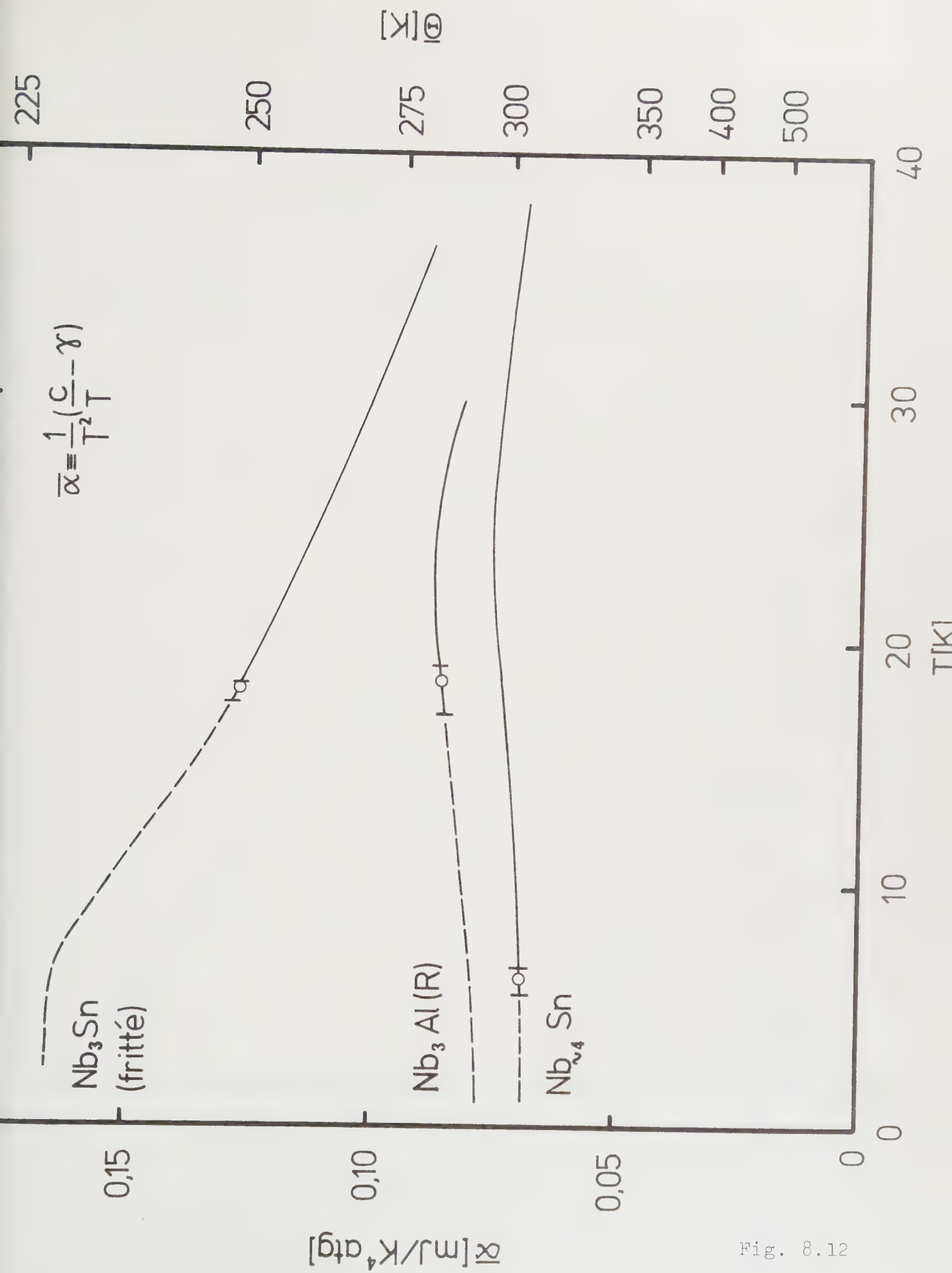
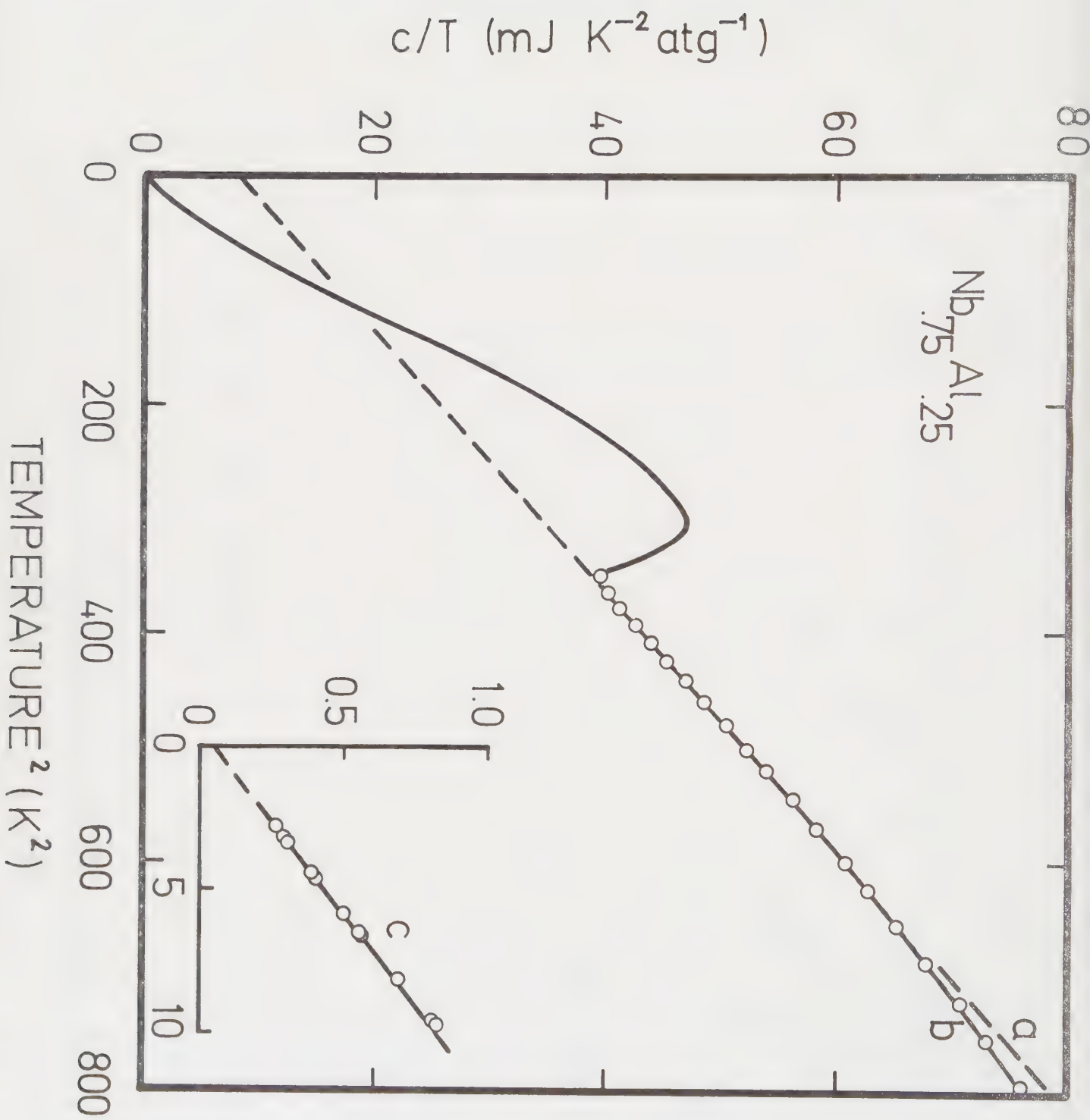


Fig. 8.12



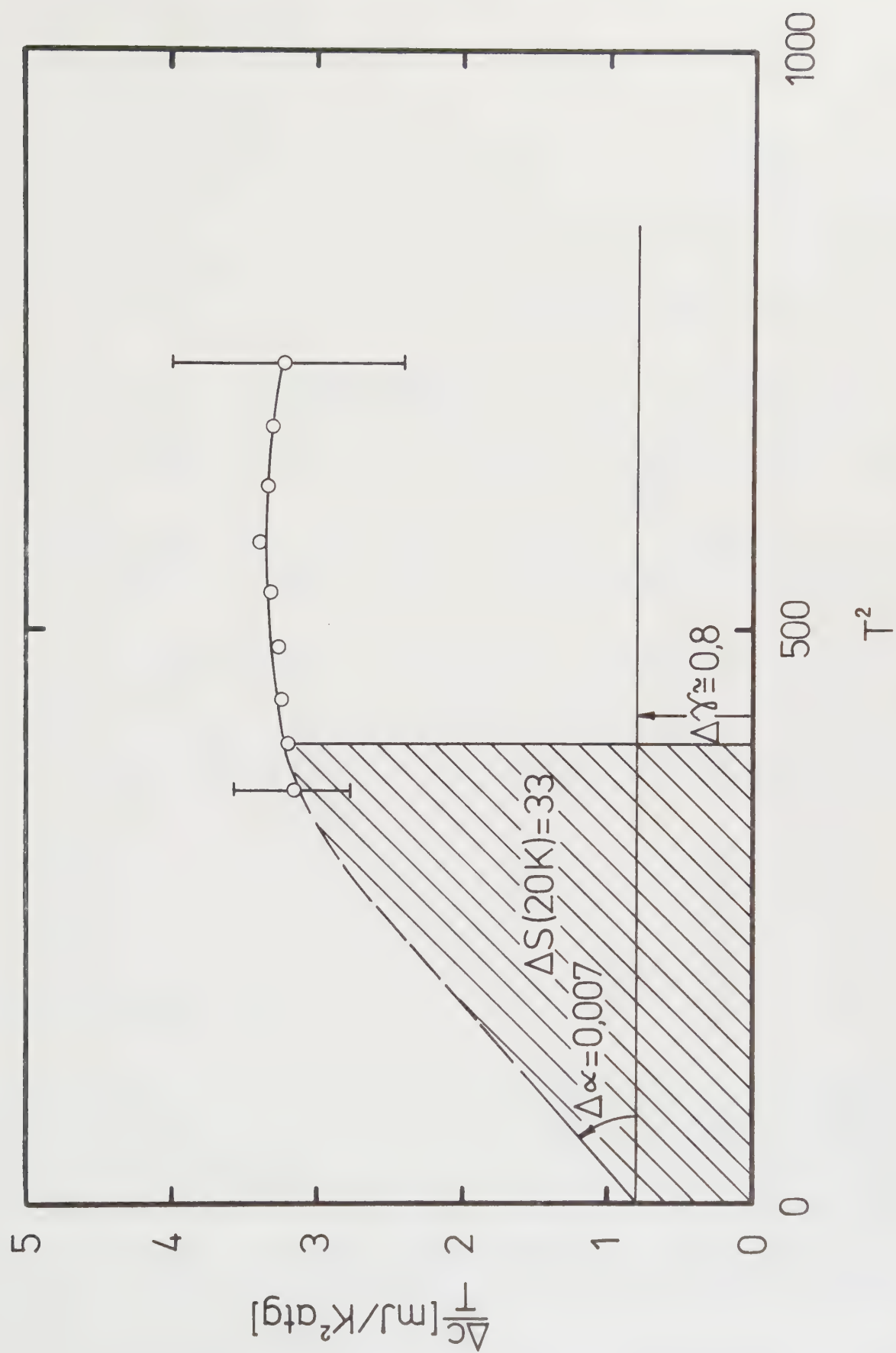


Fig. 8.14

9. Revue d'ensemble.

9.1. Densité d'états.

Il est usuel dans l'étude des propriétés électroniques des Al5 de représenter les résultats dans des séries d'alliages en fonction du nombre moyen d'électrons de valence par atome, e/a . Cette notation, fertile lorsqu'on étudie les métaux de transition, contient la notion sous-jacente de bande rigide. Elle est inapplicable de façon générale aux Al5. Enumérons quelques moyens d'agir sur la structure de bande et sur la densité d'états au niveau de Fermi :

- a) Modification de constante réticulaire a . La largeur des sous-bandes d dans le modèle linéaire est déterminée par la distance entre les atomes d'une chaîne (par le biais des intégrales de recouvrement). Cette distance varie en fonction du rayon atomique de l'élément B pour un élément A donné.
- b) Hybridisation des sous-bandes d d'origine différente, si leurs énergies sont proches. Cette hybridisation a pour conséquence un élargissement des bandes et un abaissement de la densité d'états.

La bande perturbatrice peut être celle des électrons d des atomes situés sur les sites cubiques (contre-exemple : la bande étroite du V_3Si , Si n'ayant pas d'électrons d). Une autre possibilité d'hybridisation existe entre les électrons d du même élément de transition placé sur des sites non équivalents (cas des alliages désordonnés et des alliages non stoechiométriques $A_{1-x}B_x$ où $x < 25\%$).

- c) désordre. Des défauts répulsifs sur les chaînes peuvent abaisser très efficacement la densité d'états (chap. 4). Energie libre minimum ne signifie pas nécessairement ordre parfait.
- d) renormalisation des électrons par les phonons. Ici intervient entre autres la masse des ions.

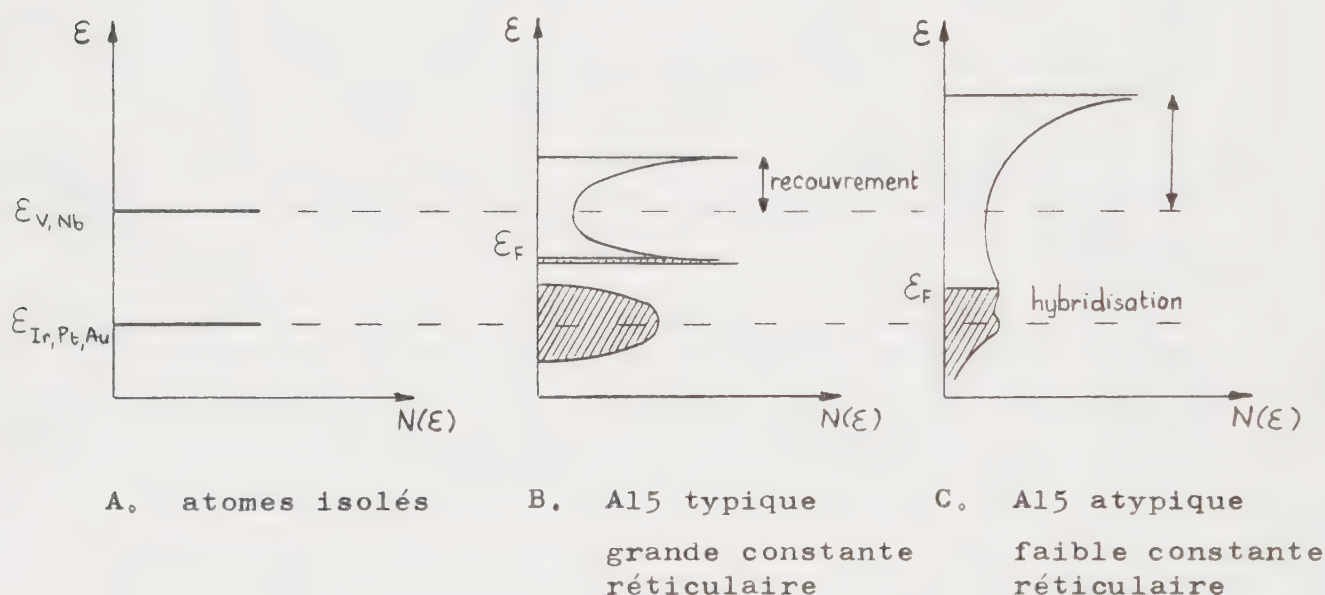
Il en résulte qu'une substitution d'atomes dans un Al5 ne peut pas être simplement ramenée à une variation du nombre d'électrons par atome. Il est difficile d'ailleurs d'isoler l'action de chacun des facteurs énumérés ci-dessus car ils ne sont pas indépendants expérimentalement, à moins de se limiter à une série restreinte. Ceci justifie le cloisonnement de ce travail expérimental.

Cela dit, on peut trouver quelques régularités dans la chaleur spécifique électronique d'une classe restreinte de Al5, celle des alliages stoechiométriques (Fig. 9.1).

A une exception près (Nb_3Al) ces Al5 basés sur un élément d'une colonne donnée du tableau périodique forment une courbe de γ

régulière et assez bien définie; les facteurs incontrôlés cités plus haut (en particulier l'ordre) peuvent largement expliquer les déviations.

Il faut voir dans la fig. 9.1 (b) le découplage progressif entre deux sous-bandes dont l'une (V_{3d} , Nb_{4d}) reste dans le voisinage du niveau de Fermi, plutôt que le remplissage d'un pic rigide par les électrons de l'élément B. Ce phénomène a été observé au moyen des rayons X mous dans les alliages V_3Ir - V_3Pt et V_3Rh - V_3Ni (Nemnonov 1971, Flukiger 1972). L'augmentation de densité d'états qui en résulte s'accompagne d'une réduction de la largeur de bande. Dans un modèle simplifié (schéma ci-dessous) ces effets sont liés à l'augmentation de la constante réticulaire.



Dans la limite du découplage total, lorsque la densité d'états atteint des valeurs très élevées, les facteurs pouvant déplacer le niveau de Fermi ou déformer la bande prennent une grande importance. Aucune règle empirique générale ne peut être dégagée tant que les problèmes métallurgiques - désordre, non-stoechiométrie - ne seront pas résolus dans les composés tels que Nb_3Ga , Nb_3In , Nb_3Ge et Nb_3Sb .

9.2. Température de Debye.

Nous avons observé dans la chaleur spécifique phononique des Al5 deux types de comportement assez éloignés de la simple loi en T^3 . Les courbes peuvent être interprétées au moyen de densités d'états phononiques ad hoc, soit "Einstein + Debye" dans les Al5 atypiques et "Debye+Debye" dans les Al5 typiques; on retrouve approximativement une loi en T^3 dans les cas intermédiaires.

Quelle est la réalité physique de ces spectres partiels ?

La densité d'états phononique du type "Debye + Einstein" est simplement une bonne approximation du modèle de réseau de Blackman; ce qui est particulier, c'est l'importance des phonons transversaux. Ceci paraît être une caractéristique commune à tous les Al5, pouvant favoriser la supraconductivité (Klose 1971). L'analyse par une densité d'états du type "Debye + Debye" est plus discutable, en particulier si, comme dans notre cas, $\omega_p \ll \omega_D$. Selon Rothwarf (1970), le spectre partiel caractérisé par ω_p peut provenir d'un mode électronique collectif : les plasmons acoustiques (oscillations de plasma des électrons de la bande d'écrantées par les électrons s, dont la relation de dispersion $\omega(q)$ est linéaire dans la limite $q \rightarrow 0$).

Si de nombreuses mesures dans les métaux de transition peuvent être interprétées en fonction des plasmons acoustiques, aucune expérience n'établit leur existence de façon décisive.

On peut admettre - seconde possibilité - que le spectre partiel caractérisé par ω_p n'a pas de signification physique et que la variation particulière de la chaleur spécifique phononique dans le Nb₃Sn par exemple provient de la chute de la vitesse du son lorsque T décroît. Cette chute de v_s est un fait expérimental (Testardi 1967) et il y a une correspondance qualitative entre l'anomalie de la chaleur spécifique phononique et la variation de v_s dans le même domaine de température. Le problème avec cette interprétation est que l'apparition de la supraconductivité stabilise les constantes élastiques alors que Θ continue à décroître au-dessous de T_c . La mesure de la vitesse du son en fonction de la température dans le Ti₇₅Ir₂₀Pt₅ pourrait fournir un test.

Enfin, troisième possibilité, l'anomalie du spectre de phonons peut être attribuée à l'anisotropie des Al5 typiques.

9.3. Supraconductivité et chaleur spécifique.

Avec la formule BCS du couplage faible

$$T_c = 1,14 \langle \omega \rangle e^{-\frac{1}{N(\mathcal{E}_F)V}}$$

la mesure de la chaleur spécifique a été considérée comme un moyen puissant d'analyser la variation de T_c dans une série d'alliages. En première approximation on a en effet $\Theta_D \div \langle \omega \rangle$ et $N(\mathcal{E}_F) [\text{eV}^{-1}] = 0,212 \gamma [\text{mJ K}^{-2} \text{atg}^{-1}]$.

Si l'on tient compte des corrections dues au couplage fort, l'analyse conduit à des résultats positifs dans les métaux de transition dont le spectre de phonons est proche de celui du Nb : (McMillan 1968)

$$T_c = A \exp \left\{ - \frac{1,04 (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0,62 \lambda)} \right\}$$

$$A = \frac{\Theta_0}{1,45} \text{ ou } \frac{\omega_0}{1,73} \text{ ou } \frac{\langle \omega \rangle}{1,20} \\ (\text{spectre du Nb})$$

$$\lambda = N(\mathcal{E}_F) \langle J^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$$

Dynes (1972) a montré que cette formule est valable même lorsque la densité d'états de phonons s'écarte sensiblement de celle du Nb à condition de normaliser T_c par $\langle \omega \rangle / 1,20$.

Dans les Al5, on a donc tenté de calculer λ à partir des données de chaleur spécifique :

$$\lambda = \frac{1,04 + \mu^* \ln \Theta / 1,45 T_c}{(1 - 0,62 \mu^*) \ln \Theta / 1,45 T_c - 1,04}$$

en utilisant pour μ^* des estimations ($\mu^*(Nb_3X) \sim \mu^*(Nb) \sim 0,13$, $\mu^*(V_3X) \sim \mu^*(V) \sim 0,18$). Lorsqu'une comparaison avec le facteur de Stoner de la susceptibilité était possible, on a pu montrer que ces évaluations de μ^* étaient cohérentes.

Or, malgré la corrélation entre T_c et γ qui caractérise certaines séries limitées, aucune corrélation générale n'apparaît entre λ et $N_{sb}(\epsilon_F)$. (Spitzli 1970).

Afin d'éliminer l'influence des phonons, on peut calculer le facteur $\lambda M \langle \omega^2 \rangle = N_{sb}(\epsilon_F) \langle J^2 \rangle$, $\langle \omega^2 \rangle$ étant mesuré par Θ_0^2 (contrairement à la théorie élémentaire, $M \Theta_0^2 \neq$ constante - ceci étant dû entre autres à la renormalisation des phonons) et examiner sa dépendance en $N_{sb}(\epsilon_F)$. La dispersion des résultats (Θ_0^2 !) ne permet que de dégager des tendances :

- lorsque $\lambda \lesssim 0,6$, la densité d'états est le facteur déterminant et $\lambda \sim [N_{sb}(\epsilon_F)]^{0,5 \rightarrow 1}$
- lorsque $\lambda \gtrsim 1$, les variations de $N_{sb}(\epsilon_F)$ sont compensées par celles de $\langle J^2 \rangle$ de telle manière que $\lambda M \langle \omega^2 \rangle \cong \text{const.}$ La supraconductivité est déterminée par la "rigidité du réseau" $M \langle \omega^2 \rangle$

La dépendance linéaire $\lambda \div N_{sb}(\epsilon_F)$ trouvée dans les recuits du V_3Au est exceptionnelle; il semble qu'en agissant sur le degré d'ordre on ait pu isoler l'effet de la seule variation de la densité d'états. Par contre, la corrélation entre T_c et γ observée dans d'autres séries doit être considérée comme indirecte, s'effectuant par le biais de la renormalisation des phonons. Quelques exemples sont donnés dans la table 9.1.

Alliage	T _c [K]	θ _o [K]	λ _{MCM}	λ $\bar{M}\theta_o^2 \sim N_{sb}(\mathcal{E}_F) \langle J^2 \rangle$ [10 ⁶ K ² g/atg]	γ [mJ/K ² atg]	N _{sb} ($\mathcal{E}_F$) [eV ⁻¹]
V ₇₅ Si ₂₅	16,9	280	1,3	4,6	12,7	1,2
V ₈₀ Si ₂₀	9,4	475	0,8	8,3	9,0	1,1
V ₆₀ Cr ₁₅ Si ₂₅	6,5	545	0,7	9,3	6,1	0,8
V ₇₃ Ga ₂₇	12,6	310	1,1	5,7	16,9	1,8
V ₇₅ Ga ₂₅	14,8	292	1,2	5,6	24,1	2,3
V ₇₈ Ga ₂₂	9,8	326	0,9	5,3	13,3	1,5
Nb ₇₅ Au ₂₅	10,6	253	0,9	6,8	9,0	1,0
Nb ₇₅ Sn ₂₅	18,0	228	1,4	7,2	12,8	1,1
Nb ₈₀ Sn ₂₀	7	305	0,7	6,5	5,6	0,7
Nb ₇₅ Al ₂₅	17,4	301	1,10	7,57	7,9	0,80
Nb ₇₅ Al ₂₅ (rec.)	18,3	292	1,16	7,52	8,7	0,85

Table 9.1. Calcul de la grandeur $\lambda \bar{M} \theta_o^2$ (mesure du "paramètre atomique" $N_o \langle J^2 \rangle$) dans quelques familles où γ et T_c sont corrélés. La variation de $N_{sb}(\mathcal{E}_F)$ est (sur)compensée par celle de $\langle J^2 \rangle$.

9.4. Chaleur spécifique à l'état supraconducteur et couplage fort.

Dans quelques cas favorables, nous avons pu évaluer la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur en retranchant une contribution du réseau extrapolée.

La décroissance de c_{es} dans ces alliages supraconducteurs au-dessus de 10 K est toujours plus rapide que ne le prévoit le modèle BCS : caractéristique du couplage fort. Le facteur B dans l'expression $c_{es} = A \gamma T_c \exp(-BT_c/T)$ est proportionnel à la bande interdite si $\Delta(T)/\Delta_{BCS}(T) = \text{constante}$. On s'attendrait donc à une relation universelle entre B et T_c/θ_0 (Kimura 1971). Ce n'est pas le cas d'après nos mesures - tout au plus les alliages tendent-ils à se regrouper selon leur type de variation de θ en fonction de T. Cela signifie que les particularités individuelles des spectres de phonons s'opposent à une dépendance universelle du simple paramètre T_c/θ_0 .

9.5. Bibliographie.

- R.C. Dynes, Solid State Comm. 10, 615 (1972)
 R. Flukiger, thèse, Genève 1972.
 Y. Kimura, T. Ohtsuka, Y. Yamamoto, Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys., Tokyo (1971)
 W. Klose, H. Schuster, Z. Phys. 241, 348 (1971)
 W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
 S.A. Nemnonov, E.Z. Kurmaev, B.Kh. Ishmukhametov, V.P. Belash, Phys. Stat. Sol. b46, 77 (1971)
 A. Rothwarf, Phys. Rev. B2, 3560 (1970)
 P. Spitzli, thèse, Genève 1970.
 L.R. Testardi, R.R. Soden, E.S. Greiner, J.H. Wernick, V.G. Chirba, Phys. Rev. 154, 389 (1967).

Légende des figures.

Fig. 9.1 Coefficient de chaleur spécifique électronique dans les Al₅ stoechiométriques $A_{75 \pm 1} B_{25 \pm 1}$ (mesures du groupe de Genève; V_3Al : extrapolation à partir de ternaires $V_3B_{1-x}Al_x$).

La courbe ne représente que l'enveloppe des points.

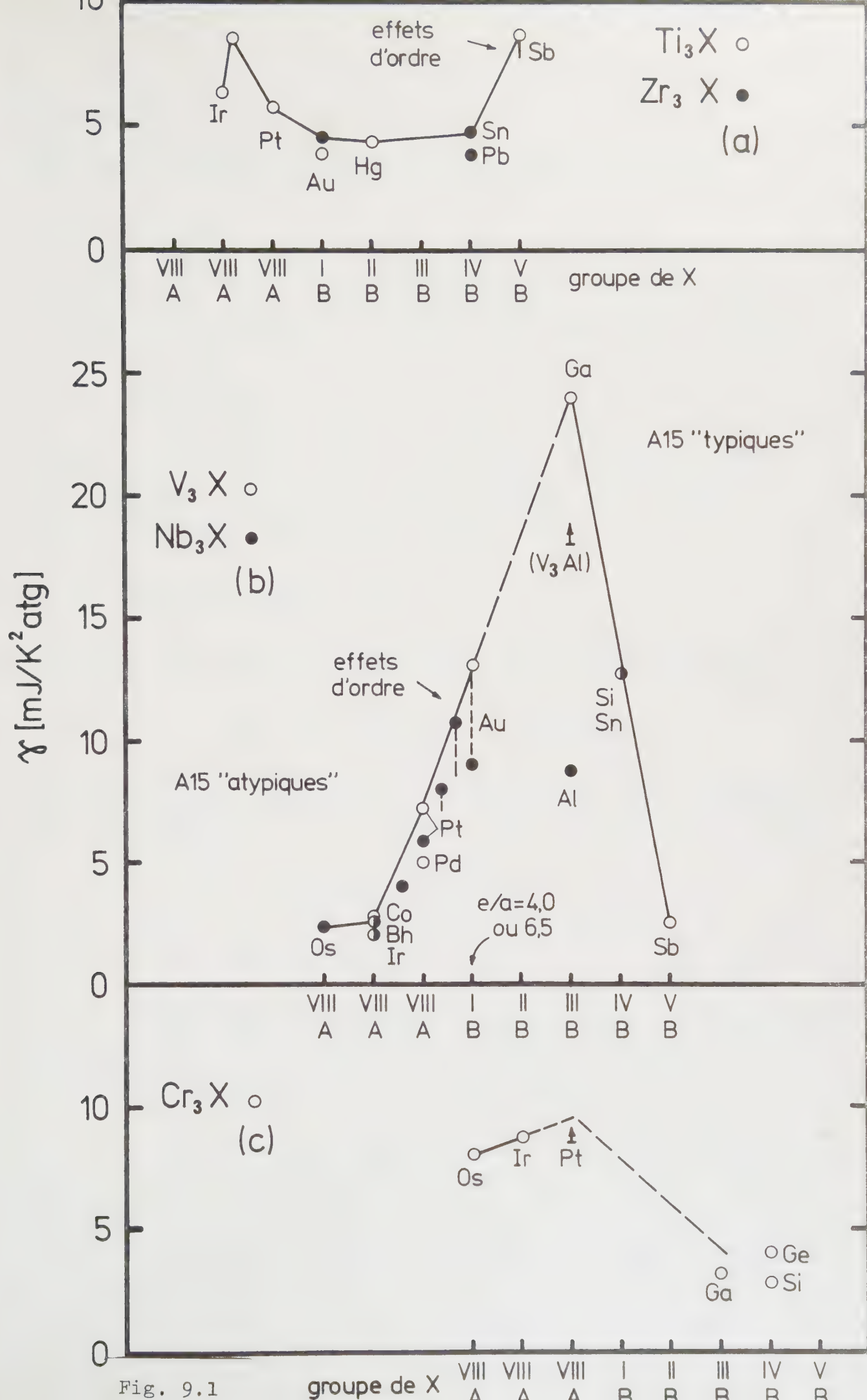


Fig. 9.1

APPENDICE 1

Etude de la chaleur spécifique du système $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2$.

A1.1. Introduction.

La question de la coexistence du ferromagnétisme et de la supraconductivité dans ce système a été abondamment discutée (Peter et al., 1971). Nous nous limitons ici à étudier les renseignements fournis par la chaleur spécifique dans ce système.

A1.2. Préparation.

Les échantillons, d'une masse de 10 à 15 grammes, ont été préparés par le Dr. M. Wilhelm de Siemens AG dans des creusets de ZrO_2 . Les concentrations nominales CeRu_2 , $\text{Ce}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{Ru}_2$, $\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,11}\text{Ru}_2$, $\text{Ce}_{0,87}\text{Gd}_{0,13}\text{Ru}_2$ et $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{Ru}_2$ doivent être considérées comme approximatives en tenant compte en particulier de la réaction possible du Gd avec le creuset.

A1.3. L'alliage binaire CeRu_2 .

Entre 8 et 15 K, la chaleur spécifique de cet alliage divisée par la température suit une loi linéaire en T^2 (fig. A1.1) :

$$\frac{c}{T} = 20,5 \left[\frac{\text{mJ}}{\text{K}^2 \text{ atg}} \right] + 0,33 \left[\frac{\text{mJ}}{\text{K}^4 \text{ atg}} \right] T^2$$

mais s'incurve à l'approche de la transition. Les extrapolations isentropiques au-dessous de T_c montrent que cet effet s'accroît et l'on trouve :

$$\gamma = 11,5 \pm 1 \left[\frac{\text{mJ}}{\text{K}^2 \text{ atg}} \right]$$

$$\theta_0 = 150 \pm 5 [\text{K}]$$

Une chaleur spécifique de ce type peut être présentée empiriquement comme le reflet d'un spectre de phonons du type

$$n(\nu) = (1 - D) n_1(\nu) + D n_2(\nu)$$

$$\text{où } n_1(\nu) = \begin{cases} \frac{3\nu^2}{\nu_1^3} & \nu \leq \nu_1 \\ 0 & \nu > \nu_1 \end{cases} \quad \frac{h\nu_1}{k} = 180 \text{ K}$$

$$n_2(\nu) = \begin{cases} \frac{3\nu^2}{\nu_2^3} & \nu \leq \nu_2 \\ 0 & \nu > \nu_2 \end{cases} \quad \frac{h\nu_2}{k} = 40 \text{ K}$$

$$D = 0,007$$

La présence de tels modes à basse fréquence favorise en principe la supraconductivité.

Joseph et al. (1972)* ont également mesuré la chaleur spécifique du CeRu_2 . Ces auteurs donnent

$$\gamma = 13,6 \pm 1,1 \text{ [mJ/K}^2 \text{ atg]}$$

$$\Theta_0 = 147 \pm 2,6 \text{ [K]}$$

L'examen de leur fig. 3 indique que ces valeurs sont quelque peu surestimées si l'on tient compte des points mesurés dans un champ magnétique; mais l'accord qualitatif avec nos valeurs est bon en gardant à l'esprit la légère différence de T_c due à un mode de préparation différent (6,1 K contre 5,7 K).

Si l'on passe en revue les autres alliages RX_2 du type C15 (R = terre rare) il est remarquable de constater que l'on y trouve

- (1) des phases peu ou pas supraconductrices (YAl_2 , LuAl_2 , LaPt_2) dont le comportement phononique est "normal" au sens de Born-von Karman (Hungsberg et Gschneidner 1972) : Θ décroît avec T; γ est bas ($< 2 \text{ mJ/K}^2 \text{ atg}$);
- (2) des phases supraconductrices (CeRu_2 , LaRu_2) dont le comportement "anormal" peut se décrire par la présence de modes phononiques à basse fréquence; γ est élevé ($> 10 \text{ mJ/K}^2 \text{ atg}$).
- (3) Les termes électroniques de la chaleur spécifique de LaRu_2 et de CeRu_2 sont presque identiques ($\gamma = 13,85$ resp. $13,6 \text{ mJ/K}^2 \text{ atg}$ selon Joseph et al. (1972)), pourtant la température de transition du CeRu_2 est presque le double de celle du LaRu_2 . Des deux, c'est le CeRu_2 qui a la variation la plus "anormale" du terme de réseau.

Nous concluons que dans cette structure, T_c est intimement lié à la présence de modes phononiques de basse énergie; ces modes apparaissent lorsque la densité d'états électroniques est élevée. En cela, cette famille d'alliages s'apparente à celle des Al_5 .

On peut même pousser plus loin la comparaison : Wilhelm et Hillenbrand (1970) remarquent que la supraconductivité du CeRu_2 , beaucoup plus sensible aux substitutions sur le site du Ru que sur celui de Ce, semble être liée aux électrons d du Ru. Et l'on trouve des chaînes linéaires de Ru dans le CeRu_2 (plans 110, 101 et 011).

* Précisons que nous ne trouvons pas de défaut d'entropie à T_c ($S_n \neq S_s$) comme cité par erreur dans cet article. Ajoutons que les échantillons de $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2$ de Hillenbrand ne présentent pas d'anomalie à 6 °K telle que celle que Joseph et al. observent et attribuent au β -Ce.

Al.4. Modèle de Joseph et Gschneidner.

Joseph et Gschneidner proposent un modèle pour expliquer l'origine de la variation de la température de Debye dans ces composés C15. Ce modèle, qui considère les atomes A et B dans les composés AB_2 comme des sphères rigides, est de nature essentiellement anharmonique. Il suggère que dans les composés AB_2 tels que $\frac{r_A}{r_B} > 1,225$, les vibrations du réseau sont régies par les constantes élastiques du sous-réseau A (contact AA) à $T = 0$ (et inversement si $\frac{r_A}{r_B} < 1,225$). Les constantes de force du sous-réseau B n'interviennent que lorsque l'amplitude thermique des vibrations a atteint un niveau suffisant pour établir un contact AB. Par exemple, dans le cas du $CeRu_2$, $\Theta_D(T=0)$ est proche de Θ_D dans le Ce ($\sim 140K$) et $\Theta_D(T)$ augmente en fonction de la température car le sous-réseau du Ru est plus rigide ($\Theta_D(Ru) \sim 600 K$).

Si ce modèle donne des résultats, qualitativement corrects en comparant divers alliages du type RX_2 (C15), il présente tout de même une difficulté de principe. En effet, au zéro absolu, les atomes sont animés de vibrations d'amplitude non nulle, en accord avec le principe d'incertitude ("zéro-point motion"). L'amplitude de ces déplacements représente même la majeure partie des vibrations thermiques dans le domaine accessible à nos mesures. (Voir calcul en fin de paragraphe). Donc dès les plus basses températures, l'énergie du point zéro fait intervenir la dynamique du cristal en entier et non pas uniquement celle d'un sous-réseau. L'effet de termes anharmoniques dans le développement du potentiel sera donc à peine observable - à moins que l'on n'admette un changement draconien du potentiel sur une distance minime, par ex. $10^{-6} \text{ \AA}$, ce qui est peu physique. Un tel argument peut être opposé à toute explication faisant intervenir des termes anharmoniques à basse température. C'est pourquoi, dans ce travail, nous exprimons habituellement les anomalies de chaleur spécifique phononique plutôt par des distributions de modes phononiques particulières mais constantes en fonction de la température que par des distributions dépendantes de la température.

Enfin Joseph et al. indiquent que, sur la base des mesures de chaleur spécifique à l'état supraconducteur, le $CeRu_2$ n'est pas un supraconducteur du type BCS. Un examen attentif de nos mesures et de celles de Joseph et al. au-dessous de 2 K révèle en effet une chaleur spécifique excessive (fig. Al.2).

Toutefois le saut de chaleur spécifique à la transition atteint presque la valeur idéale ($\sim 1,4 \rightarrow 1,5 \gamma T_C$) et il est assez probable, vu les difficultés de préparation, que l'"anomalie" est en fait due à une inhomogénéité. En effet, en soustrayant de la chaleur spécifique totale un terme électronique parasite $\gamma_0 T$ où $\gamma_0 \sim 1 \text{ mJ/K}^2 \text{ atg}$ en plus de chaleur spécifique du réseau $\beta T^3 + \delta T^5$ où $\beta = 0,55 \text{ mJ/K}^4 \text{ atg}$ et $\delta = 0,0014 \text{ mJ/K}^6 \text{ atg}$, on trouve

$$c_{es} \cong 9 \gamma T_C e^{-1,55 T_C/T}, \quad (\text{fig. Al.3})$$

soit un comportement ordinaire .

Comme la température de Debye à 0 °K, le taux de phase normale parasite et le taux de phase magnétique parasite éventuels ne sont pas contrôlables, il est difficile d'en dire plus.

Estimation de l'amplitude des vibrations de point zéro.

A $T = 0$ l'énergie d'un mode de fréquence ν est $\varepsilon_0 = 1/2 h\nu = (1/2)m(2\pi\nu)^2 x_0^2(\nu)$ (cas harmonique); effectuons la moyenne des amplitudes de tous les modes :

$$\overline{x_0^2} = \int_0^\infty x_0^2(\nu) \frac{3\nu^2}{\nu_D^3} d\nu \quad (\text{cas Debye})$$

$$\overline{x_0^2} = \frac{3}{2\pi^2} \cdot \frac{h}{m \nu_D}$$

Prenons pour le Ce $m = 140 \text{ kg}/6 \cdot 10^{26}$ atomes et $h\nu_D/k = 140 \text{ K}$; on trouve

$$\overline{x_0} = \sqrt{\overline{x_0^2}} \sim 0,06 \text{ \AA}$$

Toujours pour des oscillateurs harmoniques, l'amplitude des vibrations est proportionnelle à $\sqrt{\varepsilon}$. A une température de 6 °K (où on observe un changement de régime de la chaleur spécifique phononique) l'énergie totale est

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon(T)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{9}{8} R\theta \quad \varepsilon(T) = RT \cdot 58,5 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

$$\frac{\varepsilon(T)}{\varepsilon_0} \approx 52 \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \approx 2 \frac{\overline{x(T)} - \overline{x_0}}{\overline{x_0}}$$

Entre 0 et 6 K, l'énergie n'augmente que de $\sim 0,01 \%$. L'amplitude des vibrations ne s'est accrue que de quelques millièmes d'Å. Dans le cas d'une contribution anharmonique accroissant la rigidité du réseau, l'augmentation serait plus faible encore.

Al.5. Les alliages ternaires $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ru}_2$.

La mesure de chaleur spécifique a été utilisée ici pour détecter séparément les transitions supraconductrice et ferromagnétique. Les mesures de susceptibilité initiale donnent en effet une réponse ambiguë dans ce système (Fig. Al.7). Le comportement de ces alliages a été commenté en détail par Peter et al (1971) dans

le cadre d'un modèle de champ moléculaire.

L'interaction d'échange Gd-Gd paraît alors presque proportionnelle à la température. Le modèle prévoit pour la chaleur spécifique :

- (1) une discontinuité à θ_c (température d'ordre ferromagnétique) de l'ordre de 0,01 R;
- (2) une augmentation rapide de la chaleur spécifique c au-dessous de $\sim 0,5 \theta_c$ (fig. A1.4).

Les mesures (Fig. A1.5 et A1.6) ne permettent de déceler aucune discontinuité à θ_c , à la résolution expérimentale près ($< 1\%$). Dans l'échantillon dont la teneur en Gd est maximale, on a donc

$$\Delta c(\theta_c) < 3 \text{ mJ/Katg } (\text{Ce}_{85} \text{Gd}_{15})_{33} \text{Ru}_{67}$$

$$\Delta c(\theta_c) < 60 \text{ mJ/Katg Gd} = 0,007 \text{ R}$$

Ce résultat ne contredit donc pas strictement l'ordre de grandeur prévu, soit 0,01 R; par contre l'amplitude de la contribution magnétique déjà au-dessus de θ_c est inexpiquée.

A1.6. Contribution magnétique et entropie.

La chaleur spécifique des alliages ternaires $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2$ est la somme de trois termes :

$$c = c_{\text{él.}}(x,T) + c_{\text{ph.}}(x,T) + c_{\text{magn.}}(x,T)$$

et, contrairement au cas des alliages dilués, on ne peut pas approcher $c_{\text{él.}}(x,T)$ et $c_{\text{ph.}}(x,T)$ par les valeurs de la "matrice" $c_{\text{él.}}(0,T)$ et $c_{\text{ph.}}(0,T)$. Il est visible (fig. A1.5) que γ et θ_D varient avec x et que de plus pour chaque x , θ_D varie avec T .

Nous avons tenté de séparer les termes en procédant de la manière suivante : admettons par hypothèse que la contribution phononique $c_{\text{ph.}}(x,T)$ puisse être réduite à un seul paramètre : $c_{\text{ph.}}(x,T) = c_{\text{ph.}}(T/\tau_x)$. $c_{\text{ph.}}(T/\tau_0)$ est la chaleur spécifique du réseau du CeRu_2 (τ serait la température de Debye si le réseau de ces alliages obéissait au modèle de Debye).

- a) on prend pour paramètre identifiable la pente $\frac{d(c/T)}{d(T^2)}$ dans une région où elle est approximativement constante, au-dessus des températures auxquelles la contribution magnétique se fait sentir.

$$\tau_x^3 \equiv \frac{1944000}{\frac{d(c/T)}{d(T^2)}} \quad [\text{K}] \quad , \quad \frac{d(c/T)}{d(T^2)} \quad \text{en} \quad \left[\frac{\text{mJ}}{\text{K}^4 \text{ atg}} \right]$$

- b) on recalcule la pente, cette fois à la température $\tau_x/15$ pour obtenir une meilleure définition du paramètre τ_x ;
- c) on trace la fonction $c_{ph.}(T/\tau_0)$ à partir de l'analyse de la chaleur spécifique du $CeRu_2$;
- d) on en déduit $c_{ph.}(T/\tau_x)$ que l'on soustrait de la chaleur spécifique totale pour chaque ternaire;
- e) on trace le graphique $\frac{c - c_{ph}}{T} = f(T^2)$ (fig. A1.8) ce qui permet de déduire γ_x et une correction $\Delta\alpha_x$ à apporter à la chaleur spécifique du réseau. θ_0 enfin est calculé à partir de τ_x (et $\Delta\alpha_x$) en conservant le même rapport τ_0/θ_0 que dans le $CeRu_2$. (fig. A1.9)
- f) après soustraction du terme γ_x on obtient la contribution magnétique c_{mx} et l'anomalie supraconductrice. (fig. A1.10)
- g) on extrapole l'état normal au-dessous de T_c en normalisant l'anomalie supraconductrice par rapport à celle du $CeRu_2$. Dans le calcul de l'entropie magnétique, cette étape donne une correction minime.

On constate que c_m passe par un maximum aux environs de 3 K pour les échantillons contenant 11, 13 et 15 % de $GdRu_2$. Ceci n'est pas attendu d'après le modèle (fig. A1.4) et l'augmentation "tronquée" de la chaleur spécifique magnétique est probablement liée à l'apparition de la supraconductivité qui joue le rôle de blindage magnétique. L'ordre augmente toujours au-dessous de T_c , ainsi que le montre la pente de c/T (fig. A1.8), mais moins rapidement qu'au-dessus de T_c .

L'entropie associée à l'ordre magnétique dans $(Ce_{85}Ru_{15})_{33}Ru_{67}$ est une grandeur importante. De 1,5 à 12 K, l'intégrale graphique de c_m/T donne 270 mJ/K atg $(Ce_{85}Gd_{15})_{33}Ru_{67}$. Au-dessous de 1,5 K, nous extrapolons c_m linéairement vers zéro. On a donc l'évaluation grossière

$$S_m(1,5 \text{ K}) = \int_0^{1,5 \text{ K}} \frac{c_m}{T} dT = \frac{c_m(1,5 \text{ K})}{1,5 \text{ K}} = 155 \text{ mJ/K atg}$$

Nous arrivons ainsi au chiffre de 425 mJ/K atg $(Ce_{85}Gd_{15})_{33}Ru_{67}$, ou 8500 mJ/K atg Gd ou encore $0,5 R \ln(2J+1)$; ($J = 7/2$). L'ordre magnétique paraît donc incomplet; ce point demande à être vérifié par une mesure étendue aux températures les plus basses, au-dessous du maximum de c/T . Nous n'avons malheureusement pas obtenu d'échantillon au-delà de la concentration critique (p.ex. 20 % $GdRu_2$) qui nous aurait permis de tester l'évaluation de l'entropie magnétique.

Insistons enfin sur le rôle géant que peuvent jouer les fluctuations magnétiques et les fluctuations de concentration dans un tel système. Il a été établi (Peter et al 1971) que dans un

large domaine de températures, la température d'ordre spontané $\Theta(T)$ suit à quelques dixièmes de degré près la température elle-même. Le domaine de fluctuations est donc artificiellement élargi à plusieurs degrés, s'opposant à toute transition brusque. C'est ainsi que dans les alliages contenant 11 à 15 % de GdRu_2 , une contribution magnétique à la chaleur spécifique apparaît déjà à 12 K alors que la transition ferromagnétique est attendue entre 3 et 6 K. Ceci explique le manque de netteté des maxima de susceptibilité initiale à Θ_c (Wilhelm et al. 1970). Mais il est connu que le modèle du champ moléculaire perd justement sa validité près de la transition, ce qui est ici une limitation sérieuse. Les prévisions ne pourront être que qualitatives. L'ordre magnétique dans cette série d'échantillons est vraisemblablement de courte portée aux températures étudiées.

Lorsqu'on abaisse la température, l'alliage $(\text{Ce}_{85}\text{Gd}_{15})\text{Ru}_2$ passe dans l'état supraconducteur alors qu'il est déjà ferromagnétique. Le cas inverse devrait se produire dans $(\text{Ce}_{89}\text{Gd}_{11})\text{Ru}_2$. Diverses extrapolations (Peter et al. 1971) laissent attendre une transition ferromagnétique à 2,5 K alors que l'alliage est supraconducteur depuis 4,65 K. Ceci ne peut être vérifié par une mesure magnétique à cause de l'effet Meissner.

D'après les mesures de chaleur spécifique (Fig. A1.10), c_m n'augmente plus là où l'on attend la transition ferromagnétique. La croissance de l'ordre (qui dépend de c_m/T) continue au-dessous de T_c , mais de façon très ralentie. Il est donc difficile de parler ici de transition.

A1.7. Discontinuité de chaleur spécifique à T_c .

La théorie d'Abrikosov et Gorkov décrivant la discontinuité de la chaleur spécifique à la transition supraconductrice se limite au domaine des faibles concentrations d'impuretés magnétiques (Skalski 1964). Ceci exclut le système $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ru}_2$ où les spins sont déjà corrélés lorsque la température de transition supraconductrice baisse sensiblement. La fig. A1.11 montre que dans ce cas la discontinuité de chaleur spécifique est plus faible que dans les alliages dilués pour une réduction de T_c comparable.

A1.8. Conclusion.

En résumé, dans le système $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ru}_2$, la chaleur spécifique ne peut pas confirmer la coexistence dans un même volume de la supraconductivité et du ferromagnétisme. Le défaut d'entropie magnétique et la réduction de la discontinuité de chaleur spécifique peuvent être aussi bien considérées comme le résultat d'une inhomogénéité à l'échelle submicroscopique. D'autre part, l'adéquation du modèle du champ moléculaire doit être mise en doute car le calcul de la chaleur spécifique et l'expérience sont en désaccord quantitatif et qualitatif. L'effet des fluctuations d'ordre et de concentration a probablement été sous-estimé dans ce système aux propriétés magnétiques très particulières.

A1.9. Bibliographie.

- R.E. Hungsberg et K.A. Gschneidner, Jr., J. Phys. Chem. Solids 33, 401 (1972)
- R.R. Joseph, K.A. Gschneidner Jr. et D.C. Koskimaki, Phys. Rev. B6 3286 (1972)
- M. Peter, P. Donzé, O. Fischer, A. Junod, J. Ortelli, A. Treyvaud, E. Walker, M. Wilhelm et B. Hillenbrand, Helvetica Phys. Acta 44 345 (1971)
- S. Skalski, O. Betbeder-Matibet et P.R. Weiss, Phys. Rev. 136, A1500 (1964)
- M. Wilhelm et B. Hillenbrand, J. Phys. Chem. Solids 31, 559 (1970)

Légende des figures.

- Fig. Al. 1 Chaleur spécifique du CeRu_2 . En traits pleins : extrapolation isentropique. En pointillé : extrapolation linéaire.
- Fig. Al. 2 Chaleur spécifique du CeRu_2 dans l'état supraconducteur au-dessous de 2 K. +++ : mesures de Joseph et al. (1972). ●● : ce travail.
- Fig. Al. 3 Logarithme de la chaleur spécifique électronique du CeRu_2 en fonction de l'inverse de la température. En pointillé : limite BCS. En trait interrompu : sans corrections. En trait plein : après déduction d'une contribution parasite $\gamma_{\text{oc}} = 1 \text{ mJK}^{-2} \text{ atg}^{-1}$.
- Fig. Al. 4 Chaleur spécifique calculée en unités réduites pour le cas où $\Theta_c(T)/\Theta_c = 0,06 + 0,94 T/\Theta_c$, typique des concentrations proches de la concentration critique. (D'après Peter et al. (1971) fig. 6) $\Theta_c(T)$ est la température d'ordre spontané; le corps est ferromagnétique si $T \leq \Theta_c(T)$.
- Fig. Al. 5 Chaleur spécifique divisée par la température en fonction du carré de la température dans $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_{33}\text{Ru}_{67}$ (Noter le décalage des ordonnées).
- Fig. Al. 6 Chaleur spécifique en fonction de la température dans les échantillons les plus riches en Gd.
- Fig. Al. 7 Susceptibilité initiale (mesurée au galvanomètre balistique) du $(\text{Ce}_{87}\text{Gd}_{13})\text{Ru}_2$. Le maximum de susceptibilité paramagnétique peut être interprété comme une température de Curie ou comme l'effet d'une coupure due au diamagnétisme de l'état supraconducteur.
- Fig. Al. 8 Chaleur spécifique au-dessus de T_c des alliages $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_{33}\text{Ru}_{67}$ après soustraction de la contribution du réseau estimée.
- Fig. Al. 9 Coefficient de chaleur spécifique électronique γ et température de Debye à $T = 0$ dans les alliages $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_{33}\text{Ru}_{67}$.
- Fig. Al.10 Chaleur spécifique des alliages $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_{33}\text{Ru}_{67}$ après soustraction de la contribution électronique γT et de celle du réseau. Les marges d'erreur indiquent l'effet d'une incertitude de 5 % sur γ . Les Θ_c sont les températures auxquelles on observe un maximum de susceptibilité différentielle dans les alliages de même concentration nominale. En pointillé, extrapolation à l'état normal.
- Fig. Al.11 Discontinuité de chaleur spécifique réduite en fonction de la température critique réduite dans $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ru}_2$, à comparer avec la loi des états correspondants (BCS) et la théorie des impuretés magnétiques diluées (AG). L'indice 0 se réfère au CeRu_2 .

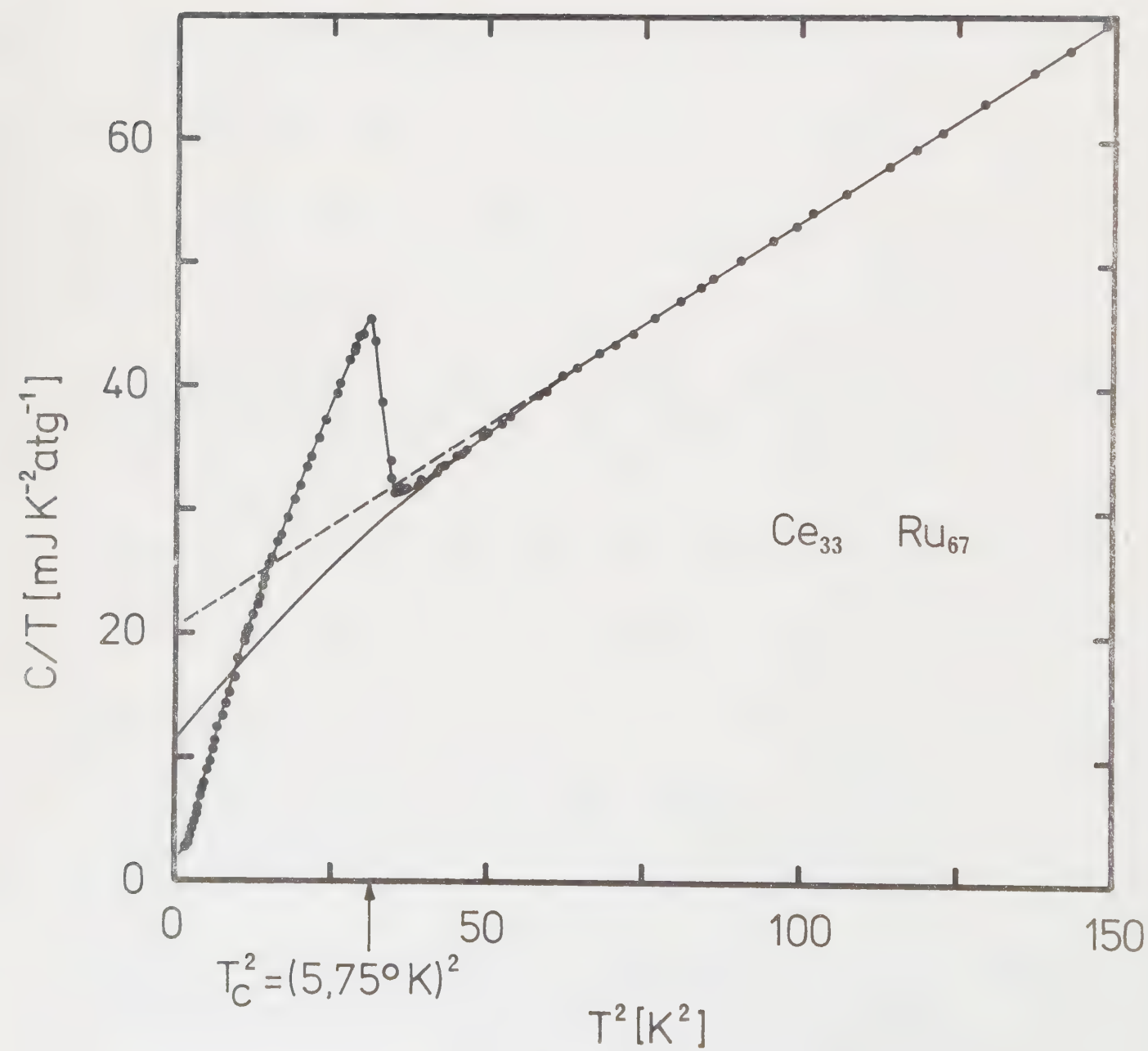


Fig. A1.1

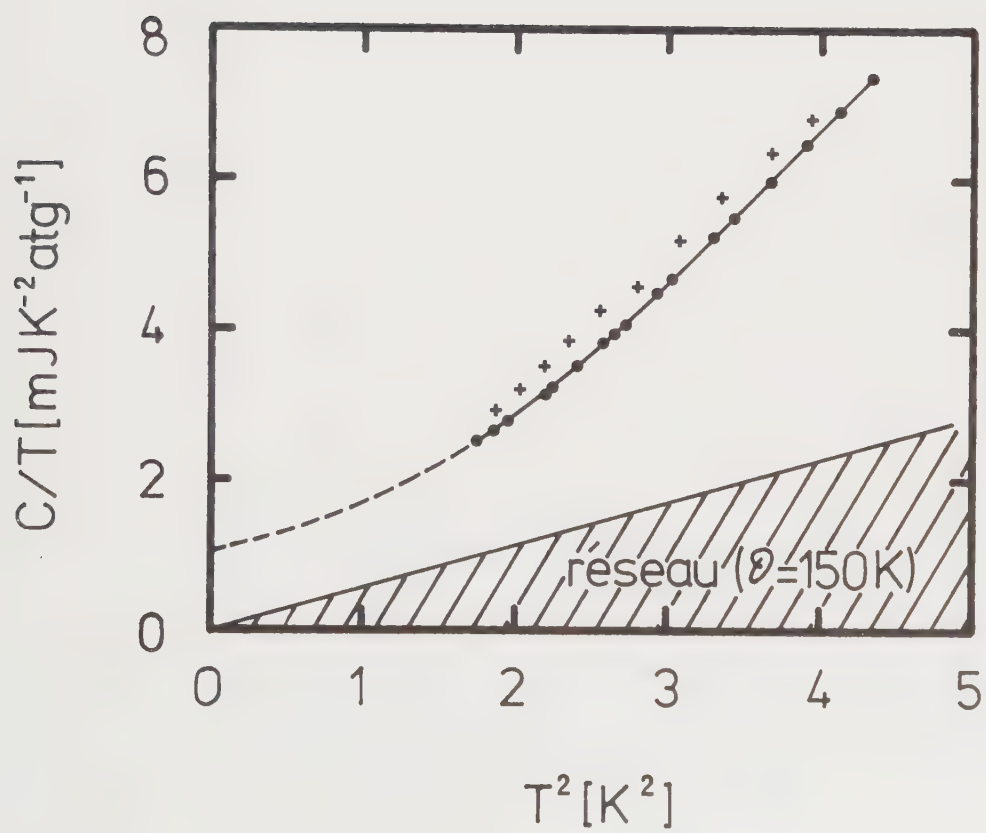


Fig. A1.2

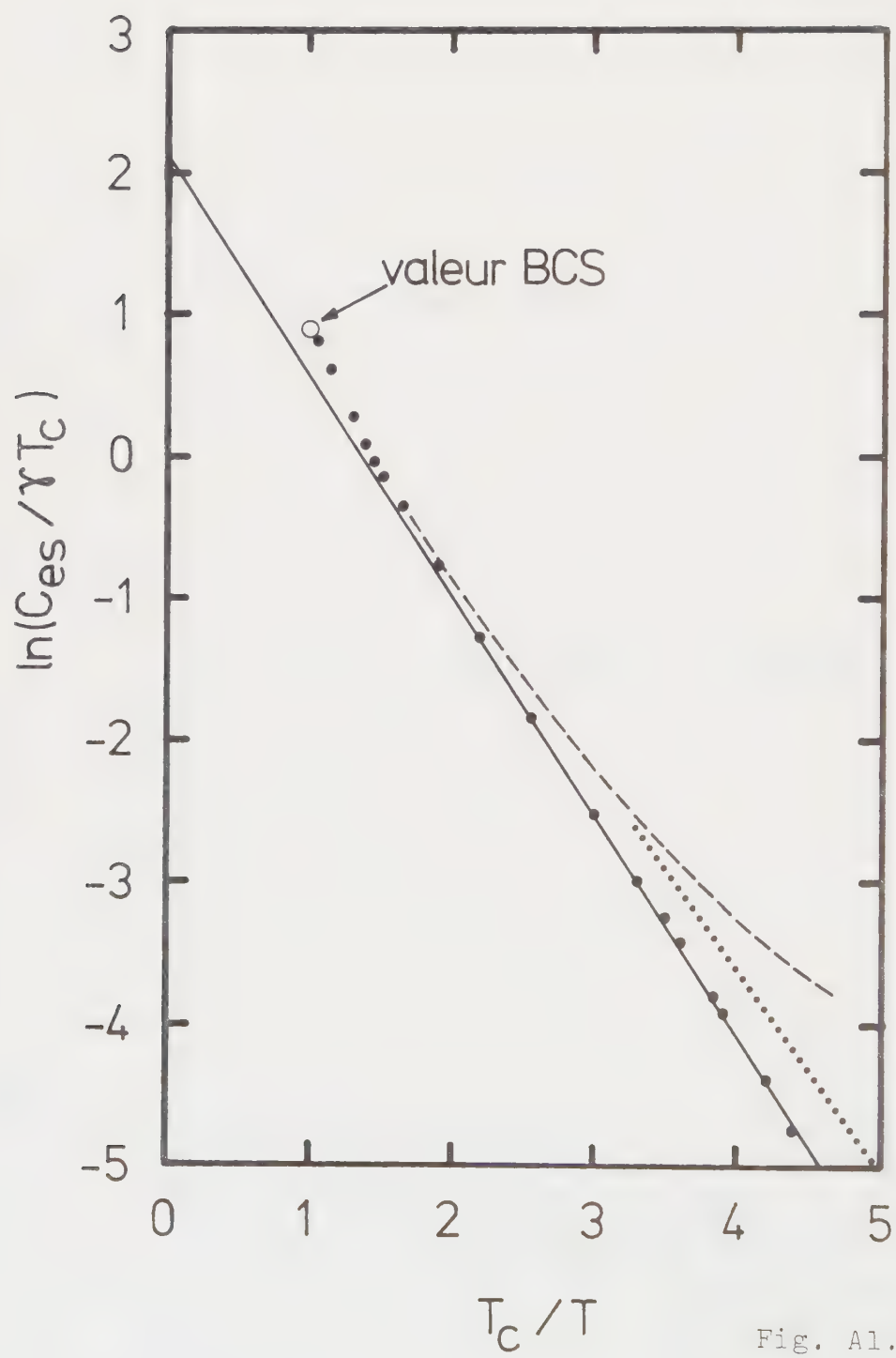


Fig. A1.3

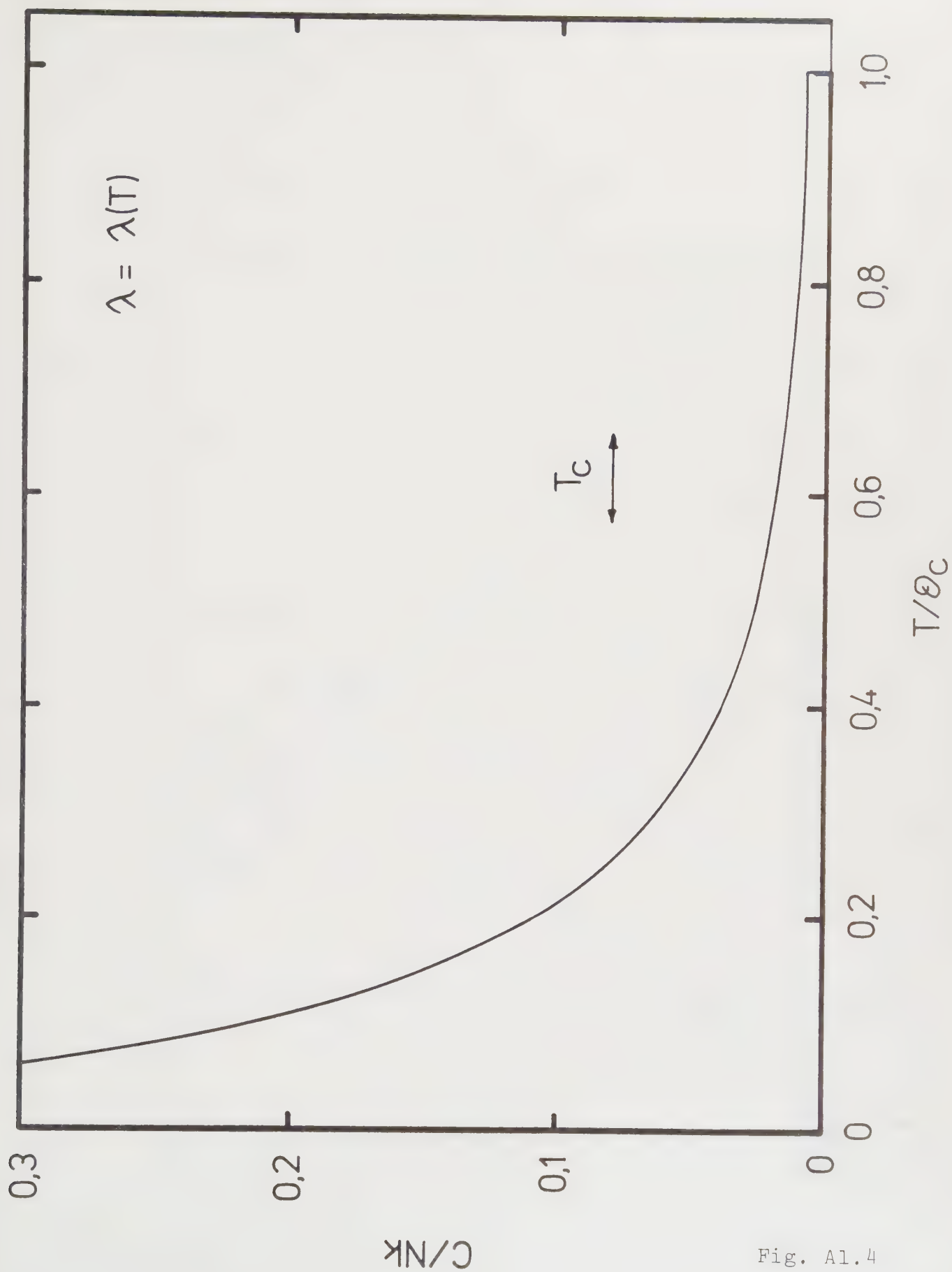


Fig. A1.4

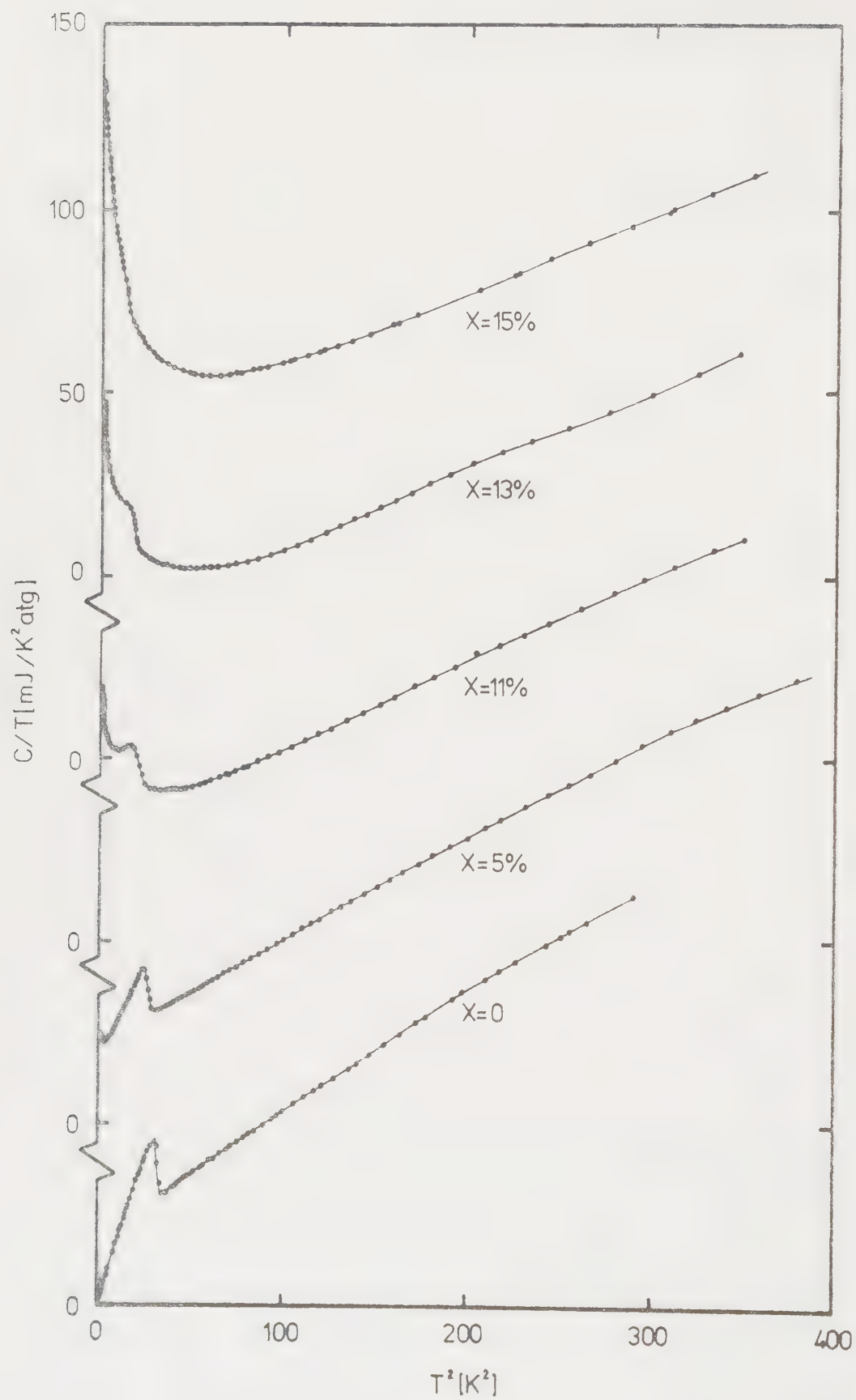


Fig. A1.5

C [mJ K⁻¹ atg⁻¹]

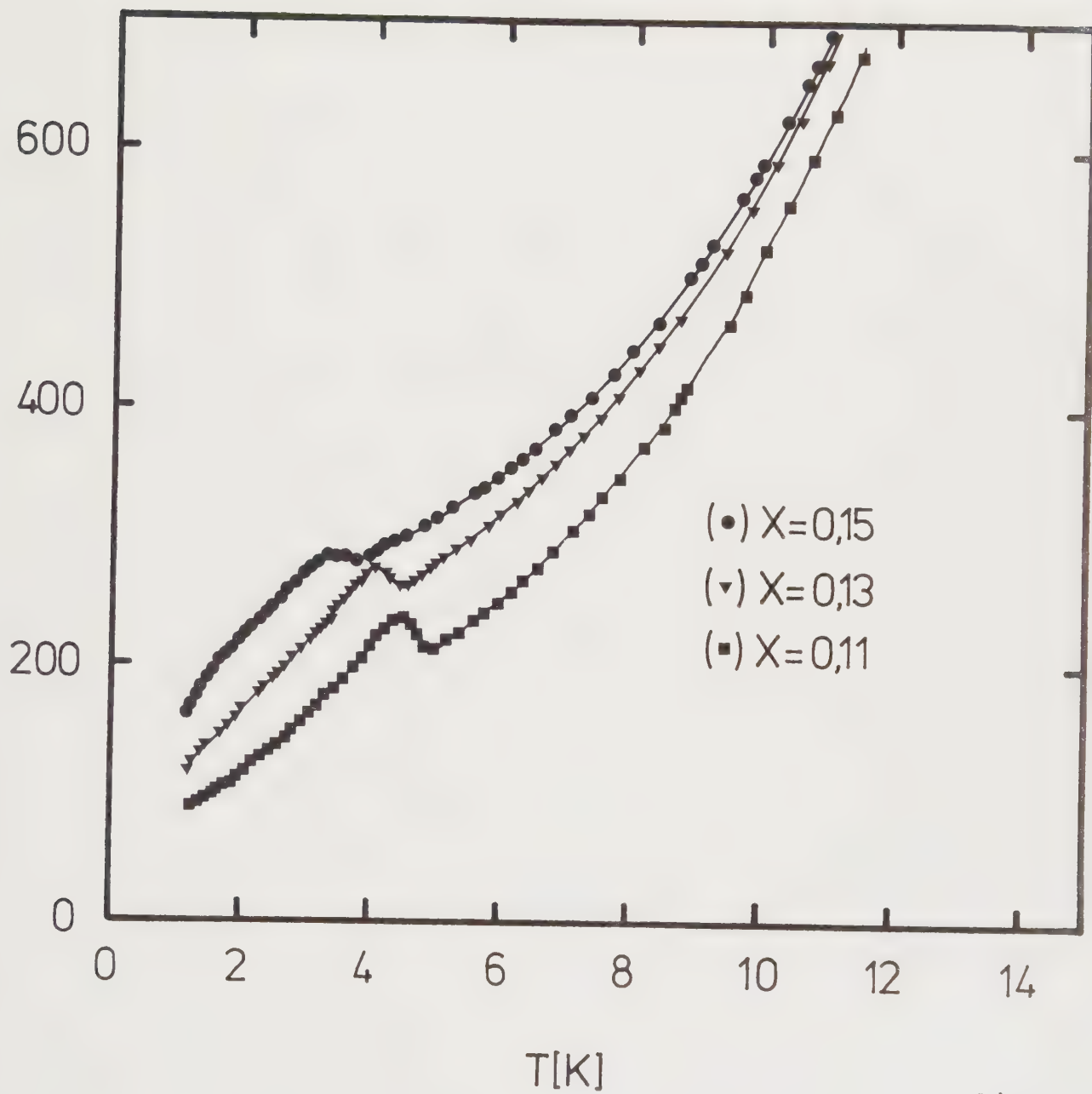


Fig. A1.6

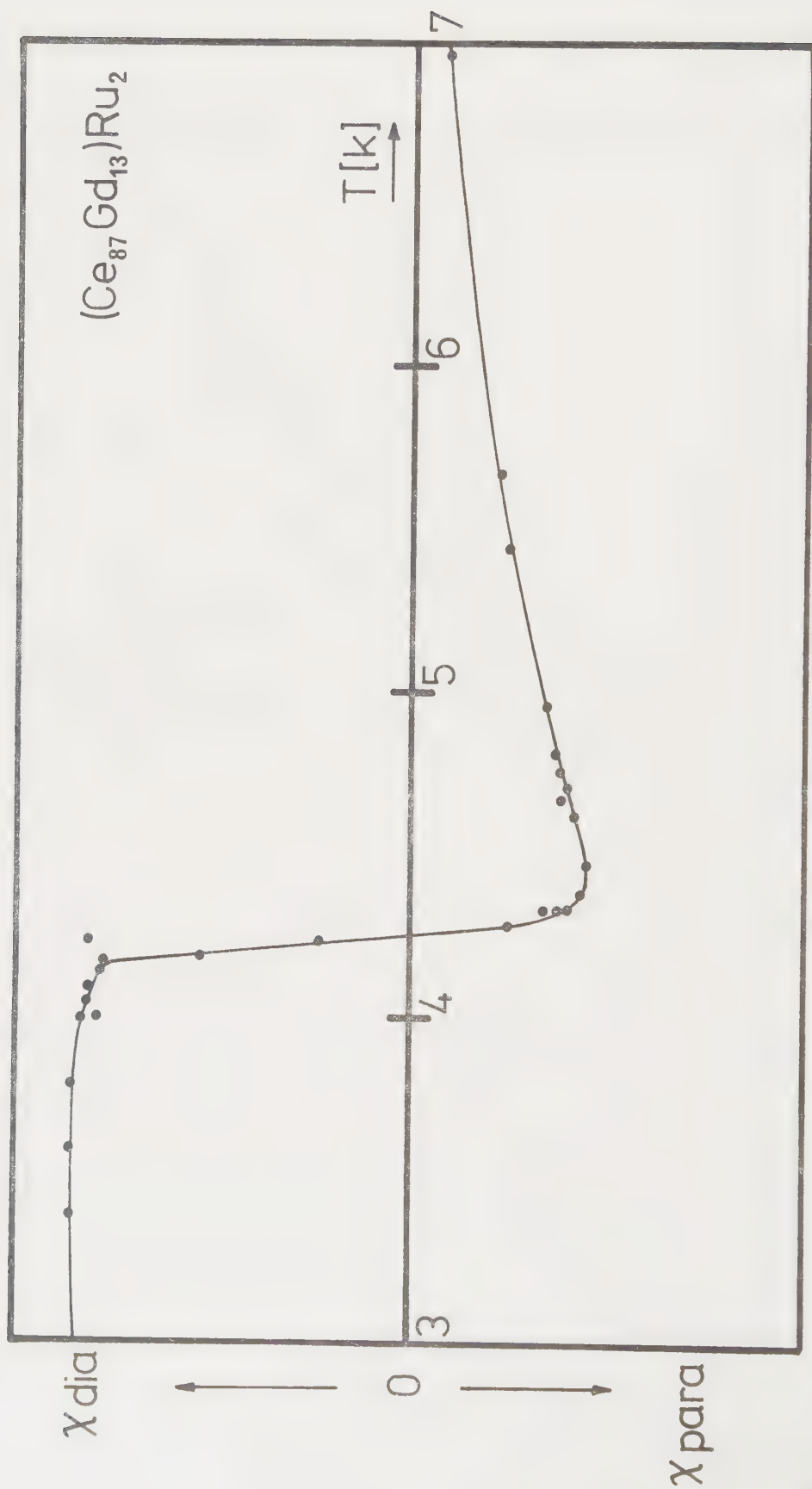


Fig. A1.7

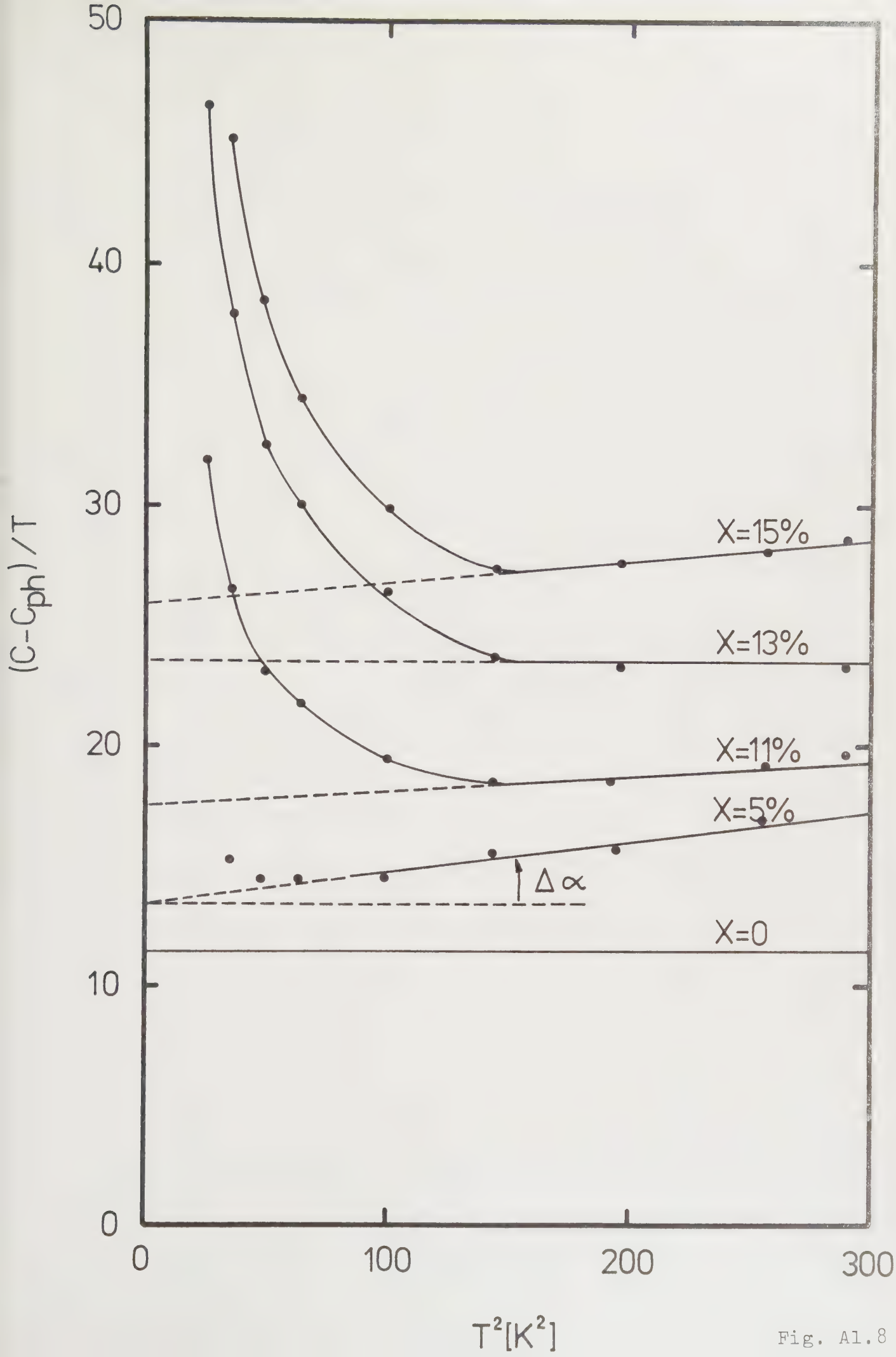


Fig. A1.8

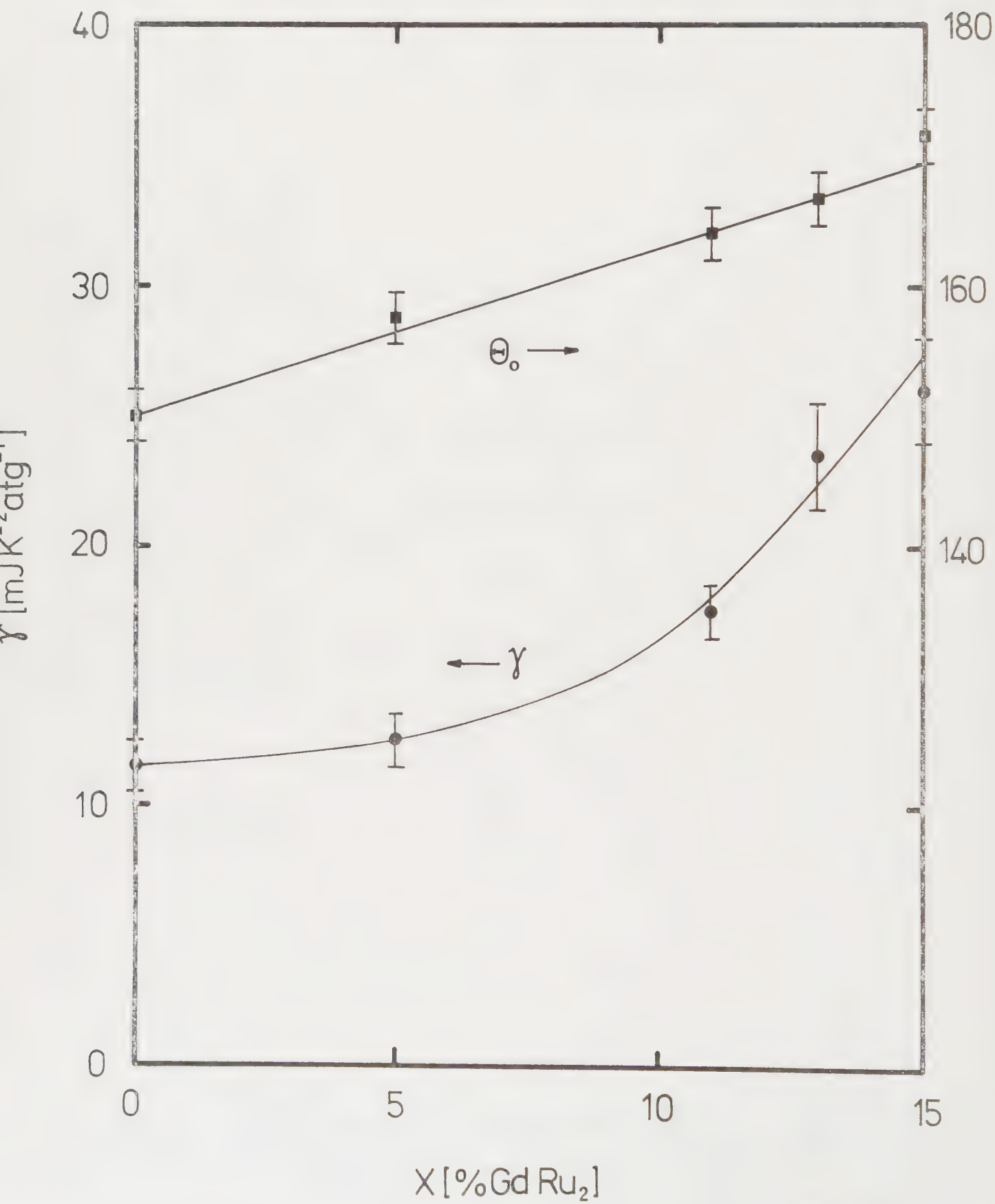


Fig. A1.9

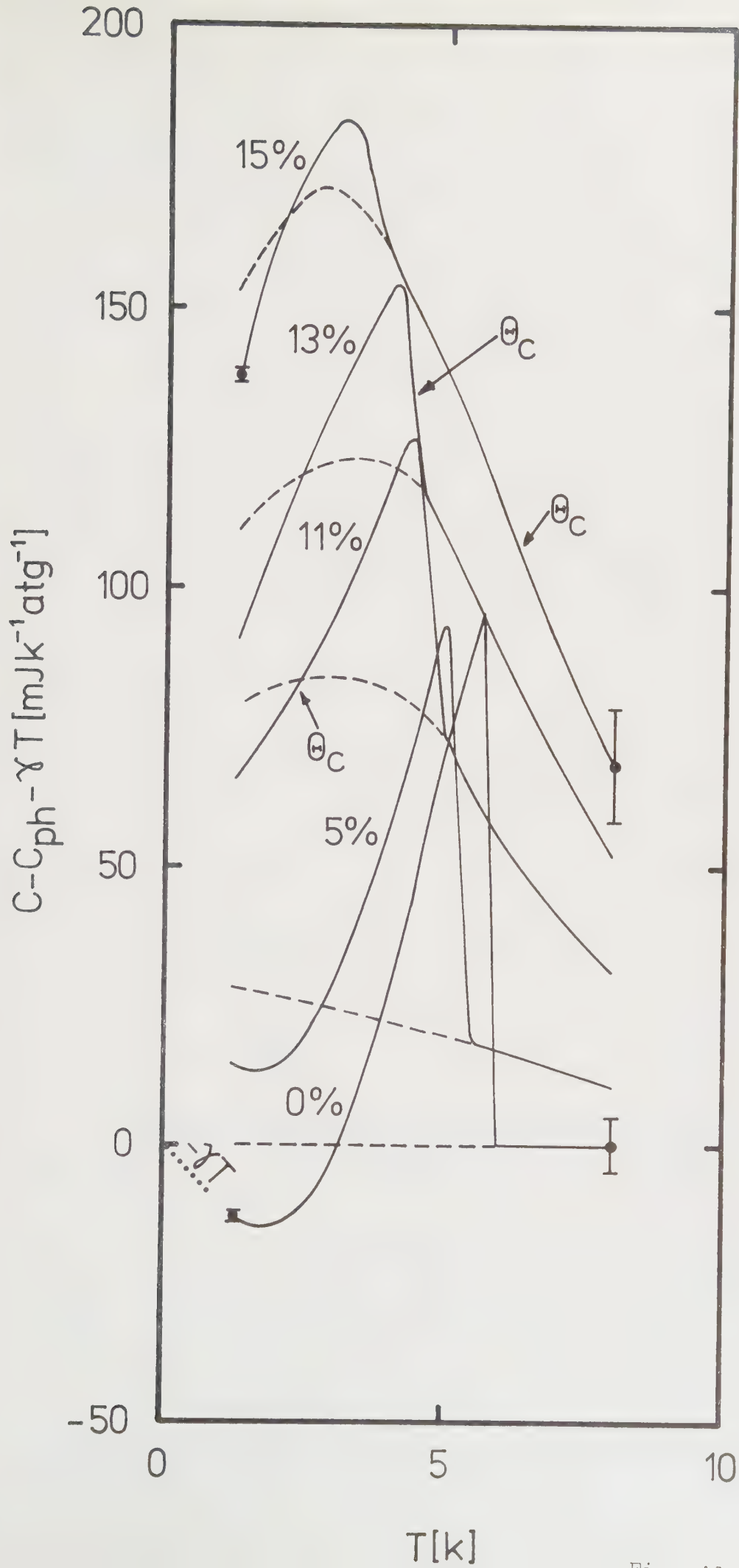


Fig. A1.10

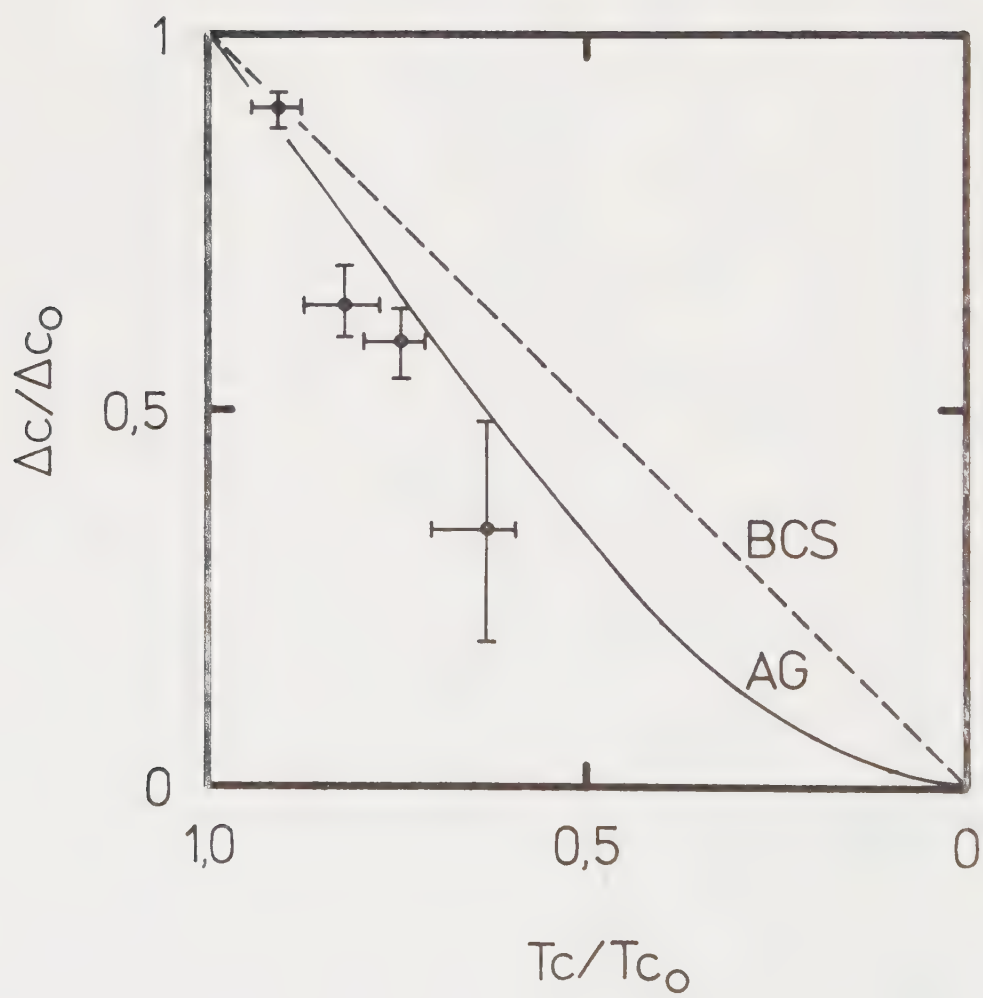


Fig. A1.11

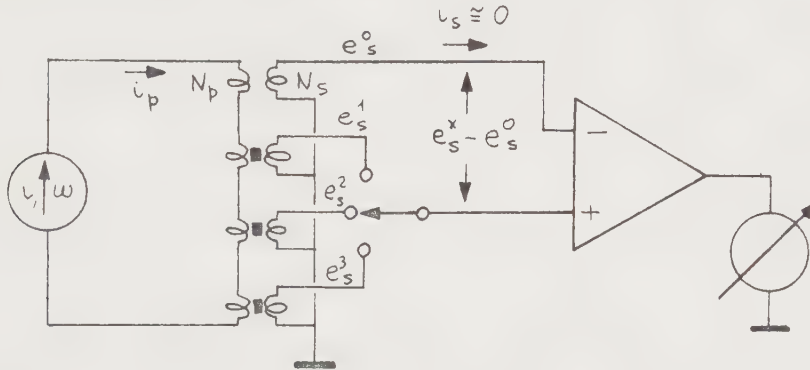
APPENDICE 2

Description technique de l'appareillage.

On trouvera dans cet appendice quelques détails sur les systèmes de mesure et les accessoires électroniques que nous avons développés au cours de ce travail.

A2.1. Mesure de la supraconductivité (gros échantillons).

La tête de mesure, plongée dans l'hélium liquide ou gazeux, se compose d'un thermomètre à gaz en forme de couronne cylindrique à l'intérieur duquel sont logées quatre bobines enroulées sur des mandrins de resocel. Chacune comporte un primaire et un secondaire; les primaires sont alimentés en série par un oscillateur stable de résistance interne très élevée. Trois bobines contiennent les échantillons à tester; la quatrième reste vide et sert de référence, la mesure de tension secondaire étant différentielle. On a donc la disposition schématique suivante :



$$\begin{aligned}
 |e_s^x - e_s^0| &= \omega i_p (L_{ps}^x - L_{ps}^0) \\
 &= \omega i_p \mu_0 \frac{N_p N_s}{\ell_p} S_s (\mu_{\text{eff}}^x - \mu_{\text{eff}}^0) ; \mu_{\text{eff}}^0 \approx 1 \\
 &= C \Delta \mu_{\text{eff}}^x
 \end{aligned}$$

Dans notre réalisation, $\omega = 100 \text{ s}^{-1}$, $i_p = 20 \text{ mA}_{\text{eff}}$, $L_{ps} = 2 \text{ mHy}$, $N_p = 250 \text{ spires}$, $N_s = 1000 \text{ spires}$, $\ell_p = 55 \text{ mm}$, $S_s = 1,3 \text{ cm}^2$ et $|e_s^0| \approx 4 \text{ mV}_{\text{eff}}$.

Les termes ω et i_p étant stabilisés par l'électronique, la résolution est excellente et autorise un remplissage des bobines aussi faible que 0,2 %. L'amplification différentielle et le filtrage éliminent efficacement le bruit et le ronflement. La dérive de la ligne de base en fonction de la température est négligeable.

Par contre l'équilibre thermique entre les échantillons et le thermomètre à gaz est lent et oblige à effectuer la mesure point par point au-dessus de 4,2 K. Des noyaux de bobines en cuivre élimineraient ce défaut mais introduiraient des déphasages

Si la réactance des bobines est beaucoup plus petite que R , la composante du signal de déséquilibre qui est en quadrature avec U est

$$|e_s^x - e_s^o|_q = \omega \frac{U}{R+R'(T)} \mu_o \frac{N^2}{\ell} S (\mu_{\text{eff}}^x - \mu_{\text{eff}}^o) = C(T) \Delta \mu_{\text{eff}}^x$$

où $R'(T)$ est la composante résistive de l'impédance de la bobine; elle dépend de la résistivité du fil et de celle du mandrin métallique. On choisit évidemment $R \gg R'(T)$ pour limiter la variation de la sensibilité et de l'équilibrage du pont en fonction de la température.

Dans notre réalisation, $\omega/2\pi = 25$ (ou 12,5 ou 6,25) Hz ;
 $U = 1 V_{\text{eff}}$; $R = 1 K\Omega$; $i_p = 1 mA_{\text{eff}}$; $N = 1000$ sp. ;
 $S = 0,8 \text{ cm}^2$; $L_p = L_s = L_{ps} \approx 8 \text{ mHy}$ à 300 K ; $|e_s^o| \sim 1 mV_{\text{eff}}$ à 300 K .

Les fréquences choisies sont des sous-multiples de 50 Hz; le détecteur de phase rejette donc la fréquence omniprésente du réseau ainsi que ses harmoniques. Le bruit de fond ne dépasse pas $50 nV_{\text{crête}}$ avec une constante de temps de 0,3 s . Pour comparaison, une bille de plomb de 0,15 g produit à 7.19 K un signal de déséquilibre de $3,2 \mu V_{\text{eff}}$ à 25 Hz.

L'installation, partiellement automatisée, se compose de:

- A. un diviseur de fréquence du réseau fournissant le signal d'excitation du pont et le signal de référence pour l'amplificateur synchrone (Fig. A2.2).
 Ce diviseur comporte un étage de mise en forme (T1) et un diviseur TTL à circuit intégré (IC1). Les signaux à 25, 12,5, 6,25 et 3,125 Hz sont ici disponibles sous forme de créneaux. Quatre filtres actifs (IC2 - IC5) extraient les composantes sinusoïdales fondamentales. T4 et T5 amènent le signal choisi par S1 au niveau de $1 V_{\text{eff}}$ à $10 mA_{\text{eff}}$.
- B. un commutateur programmé qui parcourt cycliquement 2 à 10 entrées et qui commande la pose de la plume de l'enregistreur XY. (Fig. A2.3). Eu égard au faible niveau des signaux commutés ($\sim \mu V$), des mini-relais blindés DIP ont été préférés à des matrices de diodes. Les registres de décalage IC6 et IC7 forment un compteur en anneau dont le nombre d'étages est sélectionné par S1. Le monostable IC4 remet à zéro le compteur après chaque cycle, évitant ainsi qu'un parasite accidentel ne perturbe plus d'un cycle de commutations. Le monostable IC5 envoie ensuite l'impulsion qui fait débiter le cycle suivant. La base de temps variable est réalisée par les deux monostables IC1 et IC2. Le monostable IC3 permet de relever la plume de l'enregistreur XY pendant la commutation. Ce temps d'"effacement" est réglable par P2.

Les circuits IC8 et IC9, IC10 et IC11 forment des étages tampons alimentant respectivement les relais et les témoins lumineux (diodes GaAs).

- C. Un amplificateur "lock-in" PAR mod. 128 qui détecte les signaux de déséquilibre des ponts de mutuelles.
- D. Un enregistreur XY Philips mod. PM 8120 qui transcrit ces signaux (Y) en fonction de la tension sur le germistor (X).
- E. Une source de courant stabilisée pour le germistor (Fig. A2.4b). Les germistors sont en général étalonnés à courant constant - du point de vue de la dissipation, une utilisation à tension constante serait d'ailleurs préférable - et cette source, de résistance interne quasi infinie, permet de reproduire les conditions standard d'étalonnage.
L'amplificateur opérationnel à FET est monté en source de courant. La tension de référence est fournie par une diode Zener compensée ($\pm 0,005 \text{ }^\circ\text{C}$). Le commutateur S permet de sélectionner 3 gammes : 2, 20 et 200 μA . Le réglage fin (linéaire de 0 à 100 %) s'effectue au moyen du potentiomètre à 10 tours P. La variation de courant journalière est typiquement de $\pm 2 \text{ nA}$ à 10,000 μA ;
- F. Un voltmètre digital Keithley mod. 160 ou 171 qui permet la lecture précise de la tension aux bornes du germistor et qui amplifie ce signal pour le régulateur de température et pour l'enregistreur XY (canal X);
- G. Un régulateur de température (voir § A2.5).

Le système complet peut tracer automatiquement les transitions de 6 échantillons entre 4 et 25 K au cours d'un passage lent ($\sim$ heure).

La non-linéarité de l'échelle de température (résistance du germistor) peut poser des problèmes de détermination graphique de T_c et de stabilisation de température. Un linéariseur de haute stabilité reste à construire.

A2.3. Mesure de chaleur spécifique ($H = 0$).

Le type de calorimètre mis au point par des générations de chercheurs du DPMC (P. Spitzli, thèse, Genève 1970) n'a subi qu'une modification mineure tendant à réduire la f.é.m. thermique du circuit de mesure à 1 μV ou moins. Les fils de descente sont maintenant en cuivre fin (0,15 mm $\varnothing$), ce qui facilite l'ancrage thermique; les soudures constantan/cuivre sont situées dans la région froide, de température homogène. L'électronique par contre a été transformée et se compose actuellement de :

- A. Une source à haute stabilité (Fig. A2.4a). Destinée à alimenter le thermomètre secondaire à film de carbone pendant l'étalonnage et pendant la mesure, cette source, capable de fournir de 0,5 à 3 μA environ, a une tension à vide et une résistance interne extrêmement stables.
Les parasites véhiculés par le secteur sont éliminés par le filtre passif et le transformateur blindé. Le courant redressé traverse un filtre passe-bas à transistor puis deux étages stabilisateurs de tension en cascade (IC1 et IC2). Le coefficient de température du second est de 0,002 $\text{ }^\circ\text{C}$. L'atténuateur final en T est réalisé avec des résistances à haute stabilité. La dérive à long terme ne dépasse pas $\pm 0,005 \text{ } \%$ dans les conditions normales de laboratoire.

- B. Un voltmètre digital Solartron mod. LM 1604 mesurant la tension aux bornes du thermomètre à film de carbone alimenté par la source A d'une part, et le courant et la tension de chauffage d'autre part.
- C. Une source de courant de chauffage;
- D. Une horloge digitale mesurant le temps de chauffage;
- E. Deux horloges digitales mesurant les temps de dérive;
- F. Un régulateur de température commandé par le thermomètre à gaz du calorimètre (voir § A2.5);
- G. Un filtre de secteur et un transformateur blindé alimentant tout le rack en 2 x 110 V symétrique.

A2.4. Mesure de la chaleur spécifique sous champ.

Une bobine supraconductrice de 50 kOe avec un diamètre intérieur de 5 cm présente un rapport prix/performance intéressant. Nous avons donc réalisé un calorimètre de dimensions adaptées (4 cm. de diamètre extérieur), à contact mécanique et muni d'un thermomètre à gaz. Pour gagner de la place, le serrage n'est plus radial, mais axial; la mâchoire mobile est actionnée par une bielle et une vis sans fin (Fig. A2.5). Ce système est électriquement compatible avec le précédent. L'appareillage supplémentaire comprend :

- A. Un dewar en verre contenant la bobine, soufflé à l'atelier de verrerie du DPMC. L'ensemble demande 6 à 8 litres d'hélium en tout pour une mesure d'un jour, y compris le refroidissement depuis 80 K.
- B. Une source de courant stabilisée de 0 à 100 A pour charger la bobine. Le circuit (Fig. A2.6) est alimenté en triphasé, ce qui permet d'obtenir après redressement complet une ondulation résiduelle assez faible (env. 0,05 V_{eff}/V).

La stabilisation du courant s'effectue en comparant la tension aux bornes du shunt de l'ampèremètre Sh avec une référence interne ou externe.

Le signal d'erreur passe par l'amplificateur opérationnel IC1; le transistor T1 alimenté par la source de courant T2 amène cette tension amplifiée à un niveau suffisant; le montage Darlington de T3 et de T4 à T10 amplifie le courant jusqu'à 100 A. Les transistors de puissance de l'étage final sont refroidis par un ventilateur et peuvent dissiper 400 W. Un thermostat coupe le courant si la température du radiateur dépasse 80 °C.

Le détecteur de "quenching" (IC2) est un montage bistable qui bloque l'étage de puissance lorsque la tension aux bornes de la bobine dépasse un seuil fixé manuellement. Un circuit de diodes limite dans ce cas la tension induite à ~ 5 V (100 A); ce circuit est doublé pour des raisons de sécurité.

- C. Un dewar métallique mince se glissant dans la bobine et permettant de travailler au-dessous de 4,2 K ;
- D. Un détecteur de niveau d'hélium quadruple. (Fig. A2.7a). Auxiliaire indispensable des dewars métalliques, ce détecteur met à profit la différence de contact thermique entre une résistance Allen-Bradley et l'hélium liquide d'une part, et gazeux d'autre part. La résistance doit dissiper une certaine puissance (de l'ordre de 50 à 100 mW) pour que la température du carbone change sensiblement au passage du liquide au gaz à 4,2 K .

Les alimentations symétriques, les résistances AB et R+P forment un pont. La jonction base-émetteur du transistor T joue le rôle de détecteur de zéro. On règle la résistance P de manière à ce que la lampe-témoin L soit juste allumée lorsque la résistance AB est immergée dans l'hélium liquide. Dans le gaz la résistance AB diminue légèrement, bloquant le transistor et éteignant la lampe-témoin.

- E. Une cloche métallique à double paroi se glissant dans la bobine et permettant de travailler au-dessus de 4,2 K .

A2.5. Stabilisation de la température.

Les thermomètres à gaz (cf. § A2.1, A2.3 et A2.4) sont reliés actuellement à des manomètres à mercure, qui fournissent un signal de régulation discontinu sous forme de contact électrique. La régulation peut être excellente si le signal est convenablement traité électroniquement.

Dans notre régulateur à deux niveaux (Fig. A2.7b), le circuit d'entrée fournit une tension de + 15 V si le système est trop chaud et de - 15 V dans le cas contraire. L'intégrateur formé par R, C, IC1 et le "booster" IC2 cherche un courant moyen tel que le temps pendant lequel le système est trop froid (contact fermé) soit égal à celui pendant lequel le système est trop chaud (contact ouvert). Ceci assure la stabilité à long terme de la température. La résistance variable P1 permet de superposer un courant oscillant de stabilisation qui peut être réglé de manière à réaliser un compromis entre le temps de réponse et l'ondulation de température.

Le potentiomètre P2 envoie du courant dans une résistance plongée dans l'hélium liquide et permet de régler le flux de gaz réfrigérant autour du système thermostatisé.

La stabilisation agit normalement sur le courant de chauffage (tension de sortie positive). Toutefois, si le système est trop chaud, même en l'absence de chauffage, la tension de sortie de l'intégrateur finit par changer de signe et le courant est dirigé par les diodes D1 et D2 sur la résistance immergée dans le liquide cryogénique. Ceci provoque un afflux de gaz froid compensateur.

Ce régulateur est simple à manoeuvrer, stable à long terme et pratiquement insensible aux variations des constantes de temps du système thermique. Avec nos calorimètres, la température peut être stabilisée de 4 à 40 K sans retoucher la constante de temps électrique. L'ondulation résiduelle de température à l'endroit de l'échantillon est de quelques mK au-dessus de 5 K ; le temps nécessaire pour stabiliser une nouvelle température à la résolution expérimentale près (0,2 - 0,5 ‰ de T) après un saut $\Delta T/T$ de 7 % est typiquement d'une minute; la déviation quadratique moyenne d'un étalonnage au thermomètre à gaz de 4 à 25 K en utilisant ce régulateur est de l'ordre de 3 mK .

Cette stabilisation peut être pilotée par un germistor à condition de convertir le signal électrique continu en un signal "tout ou rien". C'est le but du module comparateur de tension (Fig. A2.7c) qui peut de plus programmer une montée de température adaptée à la caractéristique des germistors.

Selon que la tension fournie par l'élément sensible est plus grande ou plus petite que la tension de référence (réglable par P3), le niveau de sortie de l'amplificateur opérationnel en boucle ouverte IC3 est de +12 ou de - 12 V . Ce signal peut alors être appliqué à l'entrée du régulateur.

La décharge du condensateur de 10 μF dans les résistances commutables de haute valeur permet de réaliser un balayage lent de la température.

La présence de bruit de fond dans le signal d'entrée se traduit par une plage de fonctionnement proportionnel près de l'équilibre.

A titre d'essai, il a été ainsi possible de stabiliser la température pendant plus d'une heure au milieu de la transition supraconductrice du plomb (pureté 99,9999 %).

Nous avons enfin complété cette famille par un régulateur polyvalent utilisable avec des capteurs de température fournissant un signal électrique continu. (Fig. A2.8).

Le principe de ce régulateur proportionnel est classique. La fonction I (intégration) permet d'annuler presque totalement à long terme le décalage entre la température réelle et la consigne tout en limitant le gain à une valeur compatible avec les conditions de stabilité du système. La fonction D (dérivation) corrige le déphasage de la boucle de stabilisation et permet d'accélérer la réponse. Cette réalisation présente des possibilités d'adaptation variées grâce à de nombreux sélecteurs :

- S1 : niveau de la tension fournie par le thermomètre (2 mV - 5 V)
- S2 : polarité de cette tension (+ ou - à la masse);
- S3 : signe du coefficient de température du thermomètre (thermocouple/germistor);

- P1 et P2 : consigne (0 - 100 % et vernier);
- S4 : référence interne ou externe (programmable);
- S5 : constante de temps de dérivation (0,5 - 500 s) et suppression de la fonction D;
- S6 : constante de temps d'intégration (1 - 1000 s) et suppression de la fonction I. L'intégration est automatiquement supprimée lorsque le signal d'erreur dépasse un seuil réglable (P3);
- P4 : gain réglable dans un rapport 1 à 1000;
- P5 : gain relatif de la stabilisation par chauffage (directe) et par refroidissement (vaporisation de gaz froid);
- S7 : limitation du courant de stabilisation (0,1 A/3 W ou 1 A/30 W);
- P6 : réglage manuel du courant d'évaporation déterminant le flux moyen de gaz froid.

Ce régulateur est destiné à travailler conjointement avec le capteur capacitif de pression qui remplacera prochainement le manomètre à mercure des thermomètres à gaz.

A2.6. Accessoires divers.

a) Transfert d'azote liquide (Fig. A2.9).

Utile pour pré-refroidir les dewars pendant la nuit qui précède l'expérience, cet appareil se compose d'une horloge commutatrice pouvant enclencher un contact pendant 48 périodes d'une demi-heure en 24 h., d'un compresseur (destiné à l'origine à la peinture au pistolet) et d'un détecteur de niveau d'azote liquide.

Aux heures choisies, l'horloge enclenche le compresseur. L'air comprimé est dirigé dans le dewar de réserve et le transfert commence. Lorsque le niveau du liquide atteint la diode au germanium D1, la tension à ses bornes dépasse 1,8 V et les transistors T1 et T2 conduisent. Le relais Re arrête le moteur, enclenche la vanne de décompression et reste alimenté à travers R1 même après réchauffement de la diode. Le circuit revient à son état initial lorsque l'horloge déclenche le tout (après 1/2 h. au plus).

D'autres modes manuels d'utilisation sont sélectionnés par S1.

Si un certain gaspillage d'azote est tolérable, le compresseur peut être remplacé par un chauffage d'une centaine de W immergé dans le dewar de réserve. Ce procédé élégant fait toutefois surgir des problèmes d'étanchéité et de surchauffage lorsque le dewar est vide.

b) Alimentation pour bobine supraconductrice ± 25 A (Fig. A2.10).

Destinée à alimenter une bobine de 25 kOe (à 25 A) pendant des mesures de magnétisation, cette alimentation symétrique permet

- a. de fixer manuellement un courant entre + 25 et - 25 A sans qu'il soit nécessaire de commuter au passage du zéro;
- b. de balayer périodiquement le courant entre les limites positive et négative de chaque échelle (en commençant toujours à 0 A);
- c. d'arrêter momentanément le balayage à n'importe quelle valeur du courant.

La boucle de stabilisation comprend les éléments suivants : une chaîne de résistances de mesure du courant R1-R5 (commutable pour 1 - 2,5 - 5 - 10 et 25 A à fond d'échelle), une tension de référence sélectionnée par S1, un amplificateur différentiel (IC1), un "booster" (IC2), un étage de puissance (T1-T8) et la bobine.

Dans le mode "balayage", la tension de référence est fournie par un générateur de signaux triangulaires (IC3 et IC4) dont les valeurs extrêmes sont stabilisées par les diodes Zener Z1 et Z2. Le potentiomètre P2 permet de régler la période entre 40 et 500 s. L'amplificateur IC4 étant monté en intégrateur, il est possible au moyen de S1 de bloquer la variation du courant à n'importe quel instant. L'intégrateur est remis à zéro lorsque l'on passe au mode manuel; le courant est alors fixé par le potentiomètre P1.

Le détecteur de "quenching" est constitué par un amplificateur opérationnel (IC5) monté en bascule bidirectionnelle à entrée différentielle (flottante). Lorsque la tension aux bornes de la bobine dépasse un seuil (positif ou négatif) dont la valeur absolue est fixée manuellement au moyen de P3, la tension de référence est mise à la masse; le courant dans la bobine revient alors à zéro et y reste jusqu'à une intervention manuelle (S2). Le circuit capable d'absorber l'énergie emmagasinée dans la bobine est placé près du Dewar.

Légende des schémas.

- Fig. A2.1a Détecteur de transition supraconductrice.
- Fig. A2.1b Circuit de mesure de la température.
- Fig. A2.2 Diviseur de fréquence du réseau.
- Fig. A2.3. Commutateur multiplex pour enregistreur XY.
- Fig. A2.4a Source à haute stabilité.
- Fig. A2.4b Source de courant pour germistors.
- Fig. A2.5 Coupe d'un calorimètre de 4 cm. de diamètre pour mesures sous champ.
- Fig. A2.6 Source de courant 100 A pour bobine supraconductrice.
- Fig. A2.7a Détecteur de niveau d'hélium.
- Fig. A2.7b Régulateur de température commutant.
- Fig. A2.7c Comparateur de tension pour le régulateur de la Fig. A2.7b.
- Fig. A2.8 Régulateur de température PID.
- Fig. A2.9 Commande du transfert d'azote.
- Fig. A2.10 Source de courant ± 25 A pour bobine supraconductrice.
- N.B. Les circuits d'alimentation et de compensation des amplificateurs opérationnels ne sont pas représentés. Les circuits intégrés MC 1439 peuvent être remplacés par des 741.

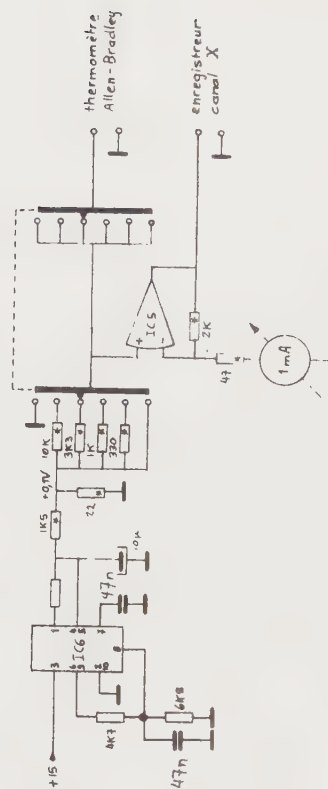
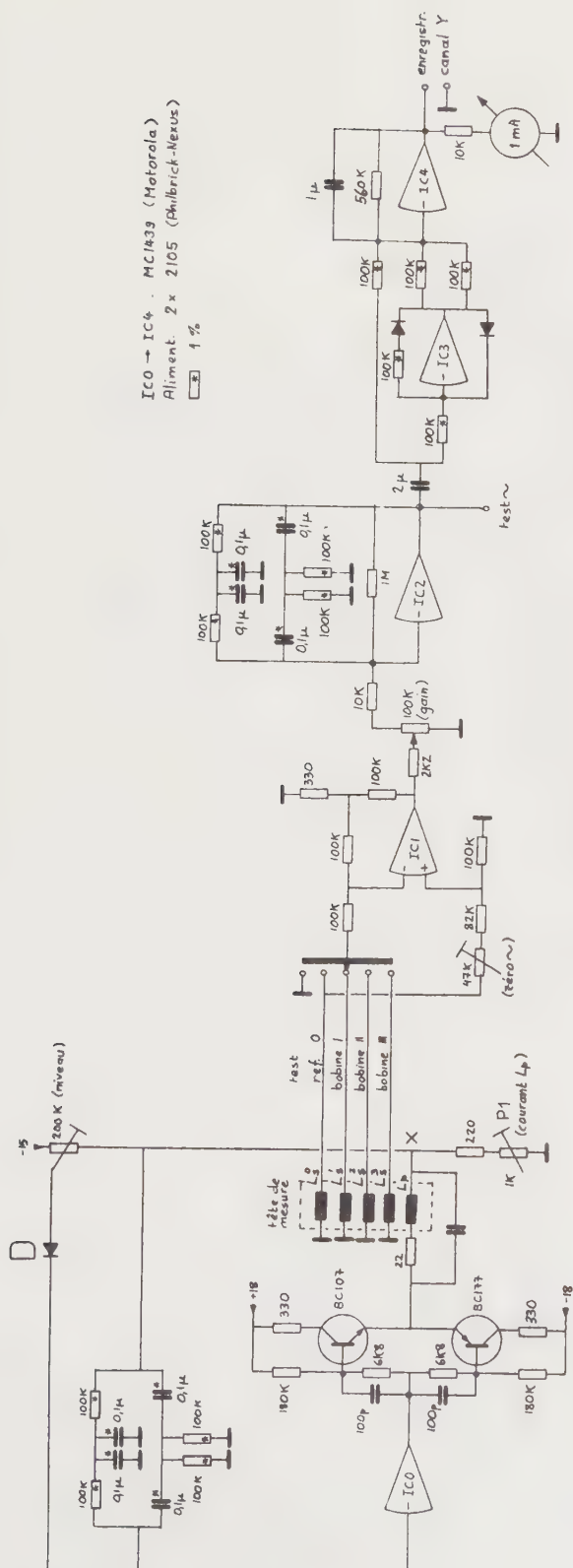


Fig. A2.1a

Fig. A2.1b

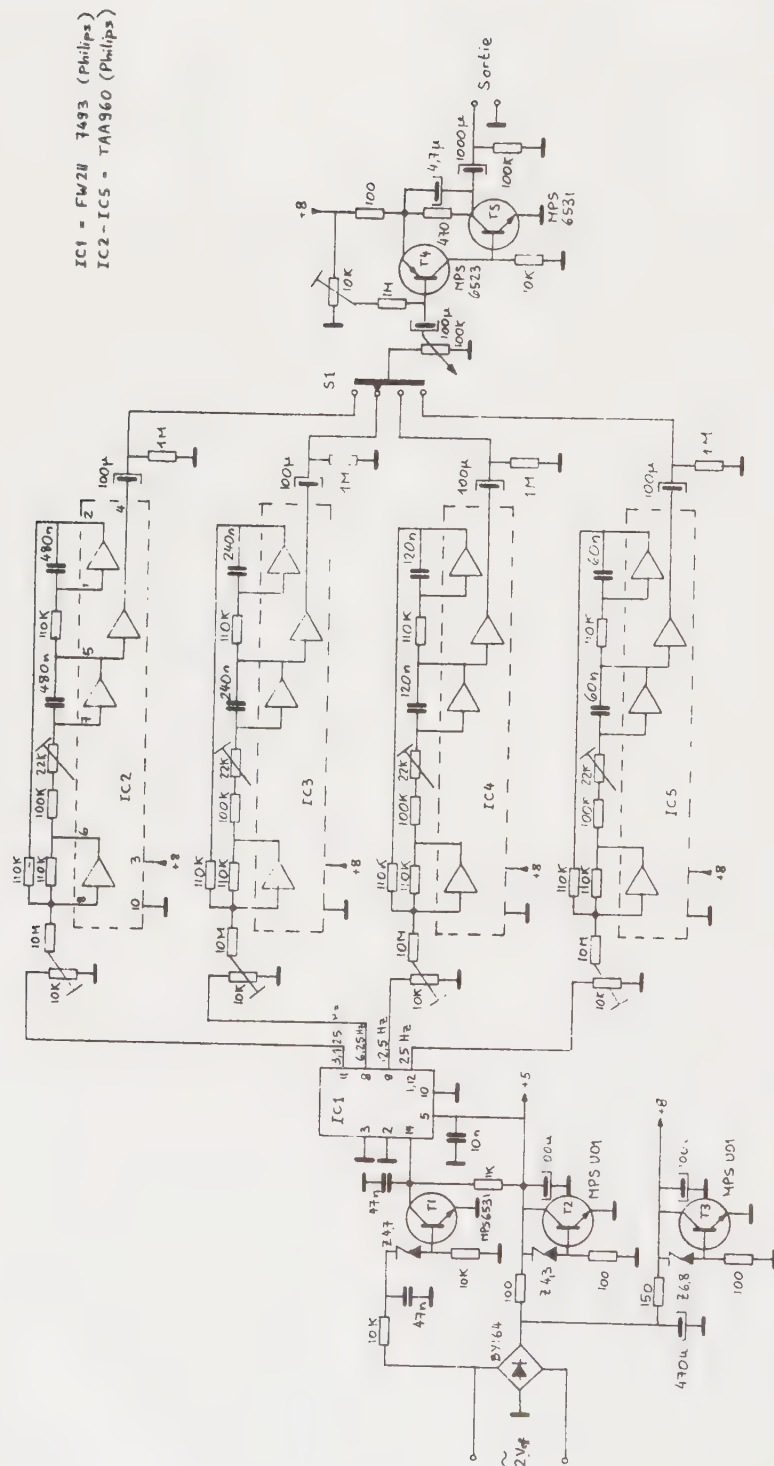


Fig. A2.2

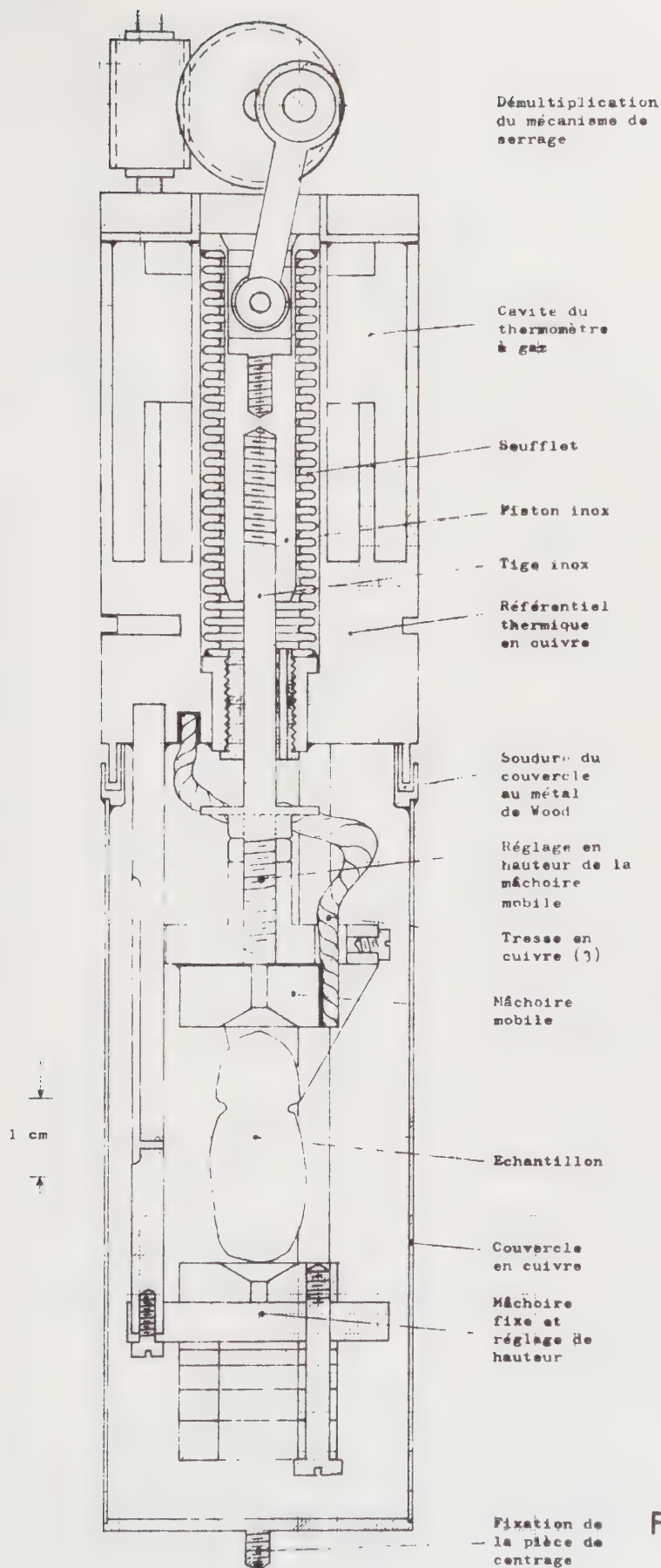


Fig. A2.5

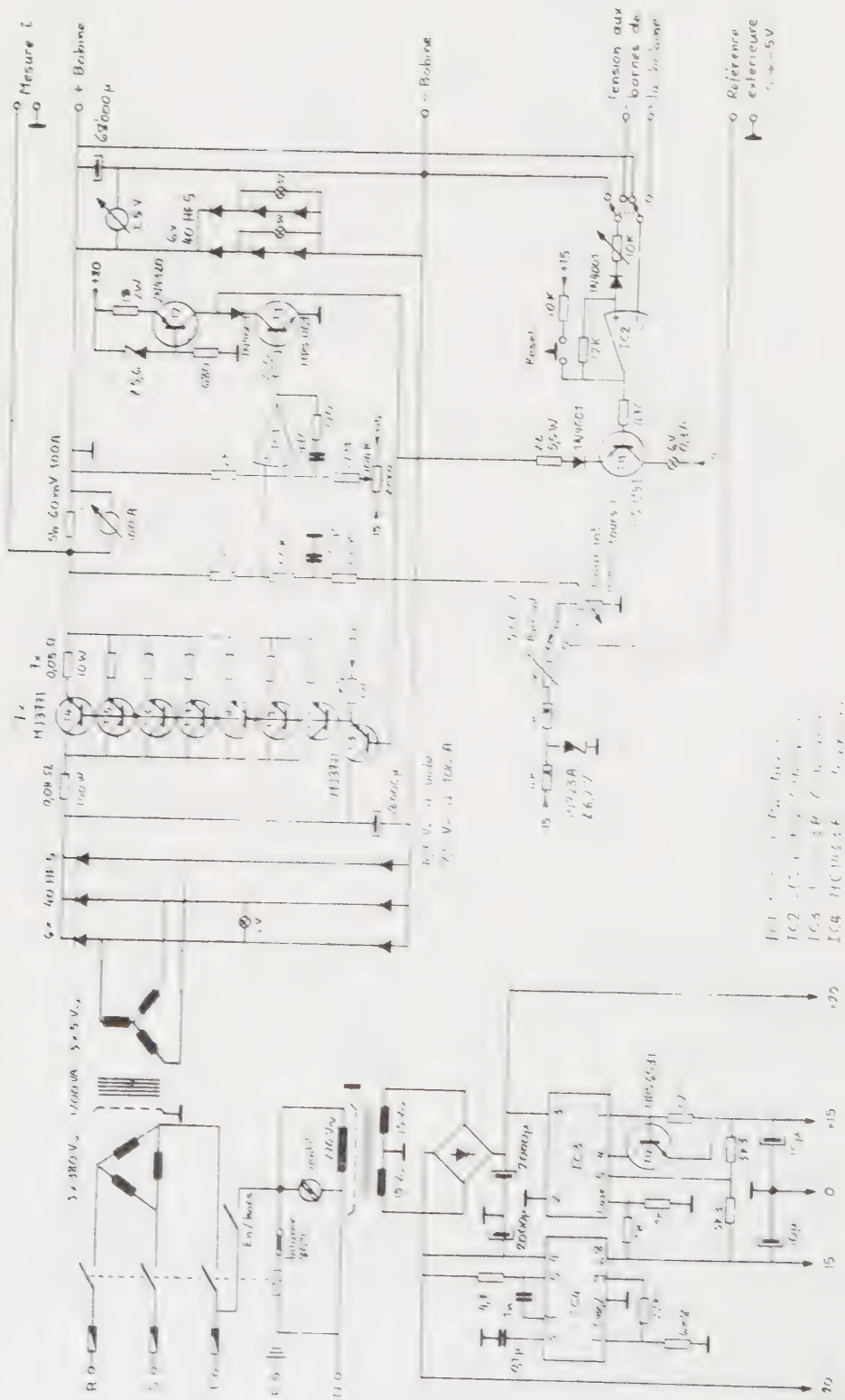


Fig. A2.6

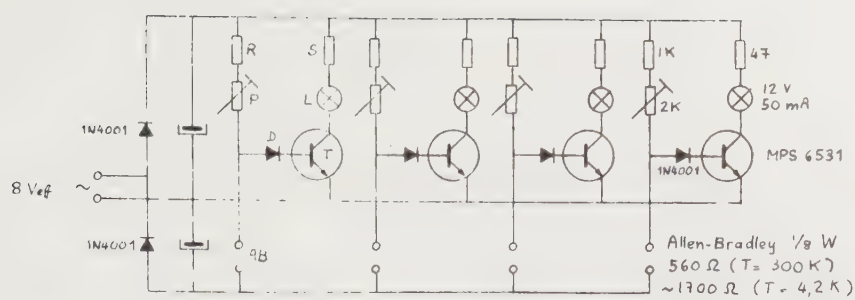


Fig. A2.7a

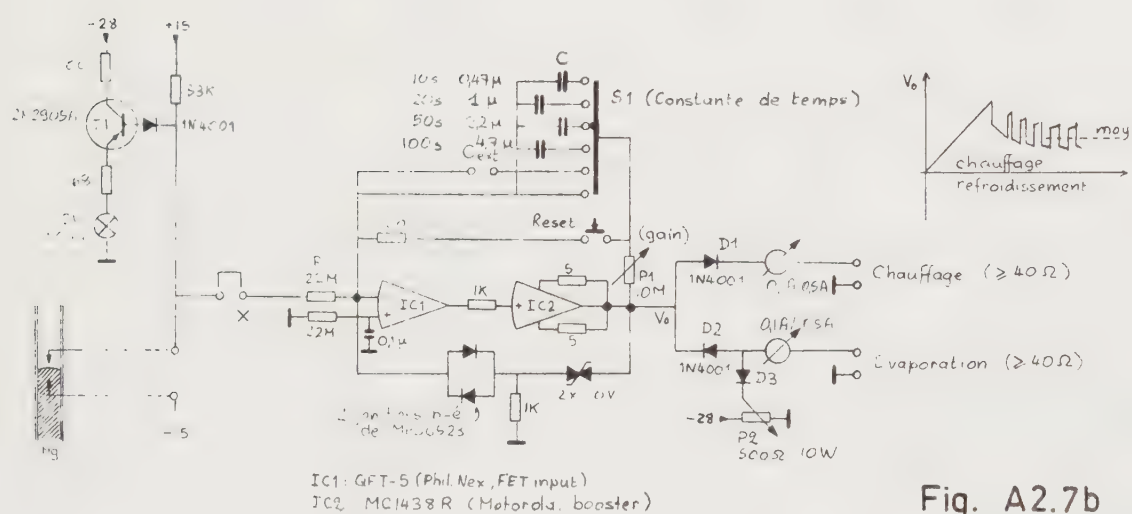


Fig. A2.7b

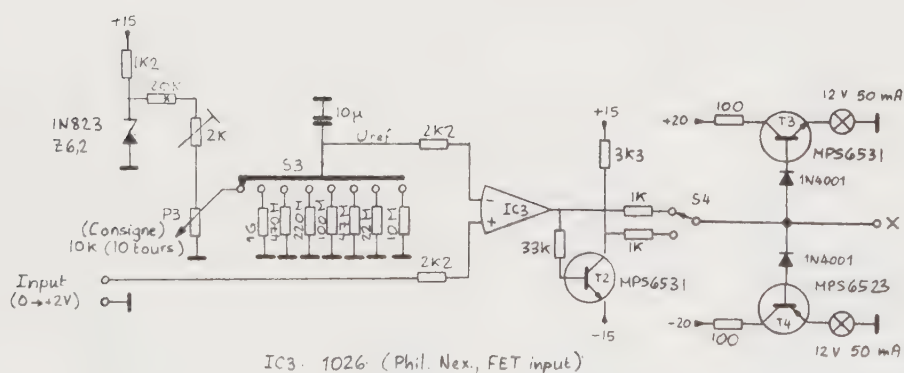
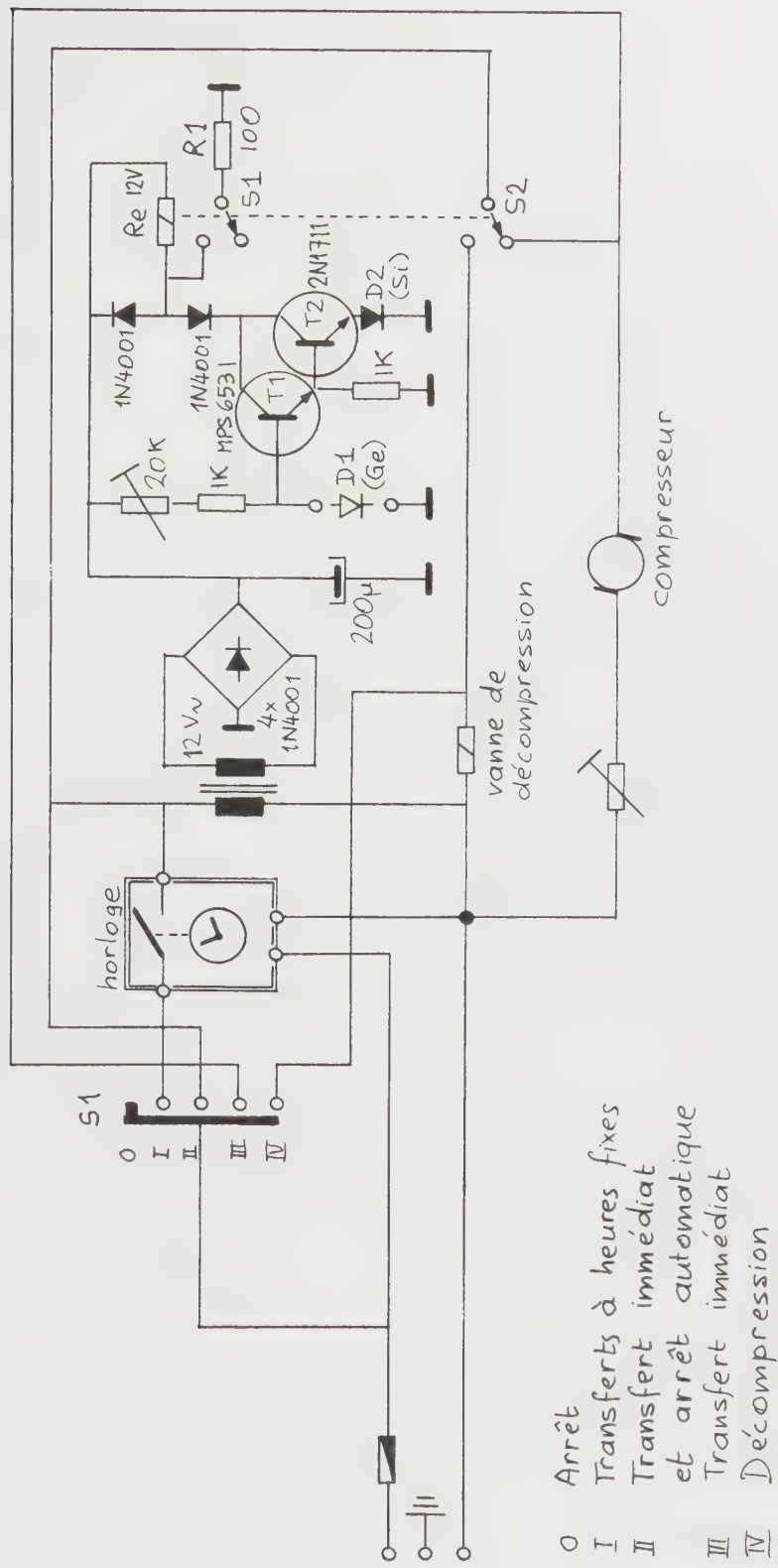
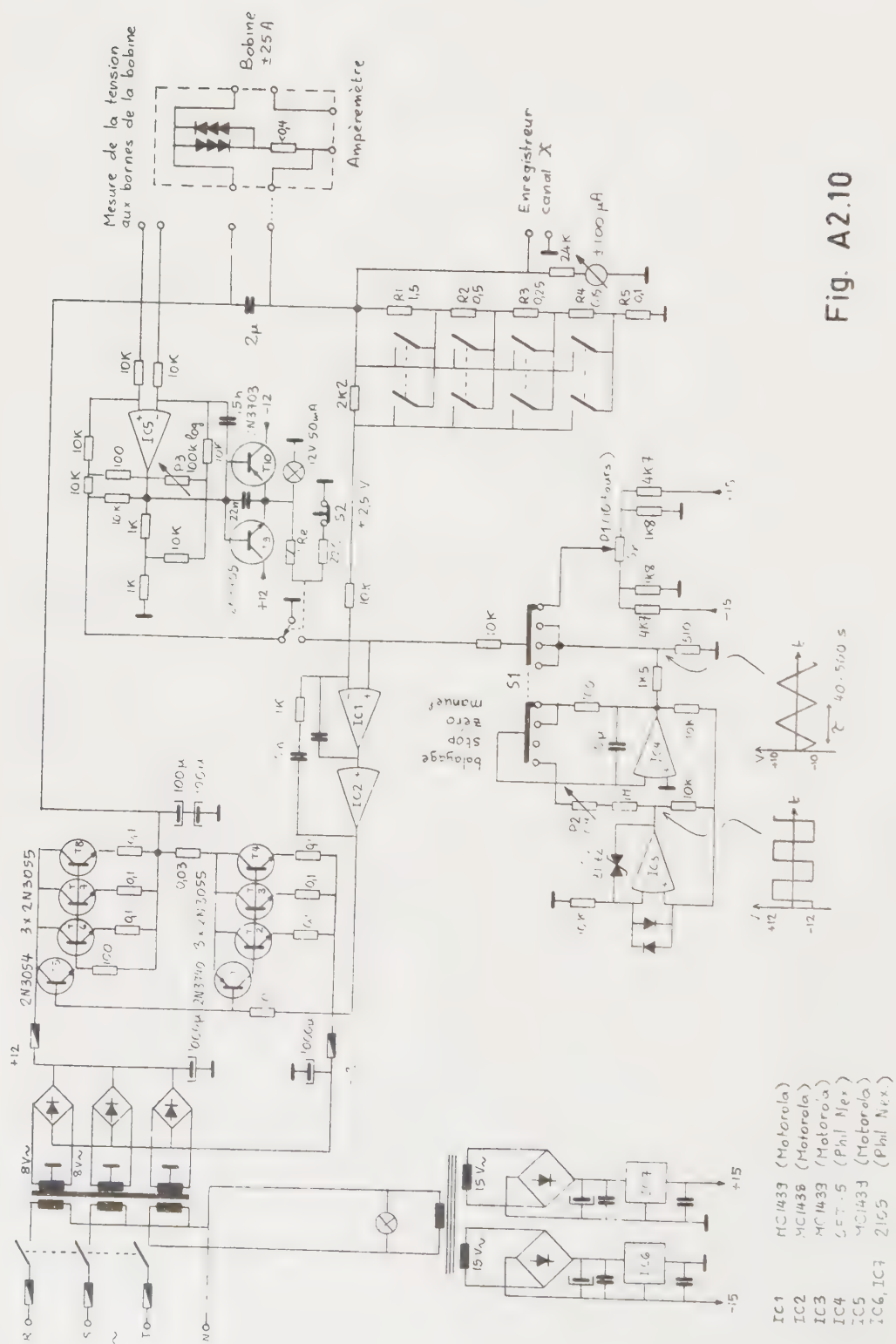


Fig. A2.7c





"Dans le monde du vélo j'ai connu, comme dans les autres, un certain nombre de raseurs, mais d'une façon générale, quand on me parle vélo avec tant soit peu de chaleur, de pertinence et de sincérité, je suis difficile à écoeurer. C'est pourquoi, à mon tour, j'aurais tendance à vous [en] parler encore une centaine de pages, sans m'apercevoir même que le dernier lecteur s'est esquivé discrètement et que je parle tout seul. On ne se doute pas du nombre de gens qui, sans le savoir, ont perdu toute audience et parlent tout seul : c'est le fier peloton coureur de vaines timbales où chacun mène son train dans un vélodrome désert, le nez sur le guidon et la tête remplie d'ovations secrètes."

R. Perret, Le machin.

